

307. Moritz Hönig: Ueber Nitrochlortoluole und Chlortoluidine ¹⁾).

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. August.)

Wie früher gezeigt wurde, entsteht bei der Nitrirung des *o*-Chlortoluols neben asymmetrischem *m*-Nitro-*o*-chlortoluol noch ein zweiter Nitrokörper, der bei der Reduction ein flüssiges Chlortoluidin liefert. Um letzteres zu isoliren, wurde folgendermaassen verfahren: das Gemenge von Nitrochlortoluolen wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt. Aus dem Basengemenge schied sich das bei 83° schmelzende asymmetrische *o*-Chlor-*m*-toluidin aus. Die flüssig bleibenden Antheile wurden von dem festen Körper abgegossen und mit Essigsäureanhydrid erwärmt. So wurde ein Gemenge von Acetylkörpern erhalten, das Anfangs schmierig war, in Berührung mit Wasser aber bald krystallinisch erstarrte. Beim Kochen mit Wasser löst sich ein Theil sofort auf, ein anderer schmolz zu einem Flüssigkeitstropfen zusammen. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten weisse Nadeln aus, deren Schmelzpunkt noch zwischen weiten Grenzen schwankte, der geschmolzene Theil hingegen zeigte nach dem Erstarren den Schmelzpunkt 90°, er war also fast reines asymmetrisches *o*-Chlor-*m*-acettoluid, $C_6H_3CH_3C^1N^2H^5 \cdot C_2H_3O$.

Die weissen Nadeln wurden abermals mit Wasser ausgekocht, wobei wiederum etwas von dem bei 90° schmelzenden Körper zurückblieb, und diese Operation so oft wiederholt, bis die aus dem Wasser auskrystallisirende Verbindung ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Schliesslich wurde ein constant bei 136° schmelzender Acetylkörper erhalten.

0.0675 g desselben gaben bei 712 mm Druck und 16° 4.4 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_7ClN \cdot C_2H_3O$
N	7.11	7.63 pCt.

Die Ausbeute an diesem Körper war äusserst gering.

Constitution des Chloracettoluids vom Schmelzpunkt 136°.

Die Stellung des Chlors zur Methylgruppe ist bekannt, da das Ausgangsmaterial *o*-Chlortoluol war. Es handelt sich also nur um Bestimmung der relativen Stellung der Amidgruppe.

Zunächst wurde der Acetylkörper durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 200° verseift. Hierbei wurde ein in langen,

¹⁾ Frühere Mittheilungen, s. diese Berichte XIX, 2438; XX, 199.

farblosen Spiessen krystallisirendes salzsaures Chlortoluidin erhalten. Die daraus isolirte Base war flüssig und konnte in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz nicht zum Erstarren gebracht werden. Um das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, wurde die Base eine Stunde lang mit alkoholischem Natron und Zinkstaub gekocht und dann die Mischung mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde mit Salzsäure versetzt und eingedampft. Dann wurde die concentrirte Lösung mit Alkali versetzt. Es schieden sich basisch riechende, in der Kälte nicht erstarrende Oeltröpfchen aus, die sich als chlorfrei erwiesen. Es musste also ein Toluidin vorliegen, und zwar entweder *o*- oder *m*-Toluidin, da gegen das Vorhandensein von *p*-Toluidin die flüssige Beschaffenheit des Reactionsproductes sprach.

Das Oel wurde mit Essigsäureanhydrid gekocht. Das entstehende Acetylderivat krystallisirte in Nadeln, die bei 103—105° schmolzen, es war folglich *o*-Acettoluid. Dafür, dass die chlorfreie Base *o*-Toluidin war, sprachen noch folgende Beobachtungen: Die freie Base gab mit Chlorkalk die für *o*-Toluidin charakteristische Farbenreaction, ferner gab der Acetylkörper mit Salpetersäure behandelt ein bei 190° schmelzendes Nitroproduct. Aus diesem liess sich durch Verseifung ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 128° gewinnen, offenbar asymmetrisches *m*-Nitro-*o*-Toluidin, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3^1\text{NH}_2^2\text{NO}_2^5$.

Damit ist nachgewiesen, dass dem flüssigen Chlortoluidin die Formel $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3^1\text{ClNH}_2^6$ zukommt. Bei der Nitrirung von *o*-Chlortoluol entstehen demnach asymmetrisch *m*-Nitro-*o*-Chlortoluol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3^1\text{ClNO}_2^5$, und *o*-Nitro-*o*-chlortoluol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3^1\text{ClNO}_2^6$.

Symmetrisches Nitrochlortoluol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3^1\text{ClNO}_2^5$.

Im *m*-Dinitro-*p*-toluidin, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3^1\text{NO}_2^3\text{NH}_2^4\text{NO}_2^5$, dargestellt nach der Methode von Beilstein und Kuhlberg¹⁾, wurde nach der Vorschrift von Staedel²⁾ die Amidgruppe gegen Wasserstoff ausgetauscht. Um die Ausbeute an symmetrischem Dinitrotoluol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3^1\text{NO}_2^3\text{NO}_2^5$, zu erhöhen, wurde letzteres Verfahren später dahin modificirt, dass zu dem in heissem absolutem Alkohol suspendirten Dinitrotoluidin trockenes Nitrosylsulfat zugesetzt wurde. Nachdem die Hauptmenge des Alkohols verjagt war, wurde mit Wasser gefällt und der sich ausscheidende krystallinische Niederschlag abfiltrirt. Man erhält so 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an sym-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 341.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 187.

metrischem Dinitrotoluol vom Schmelzpunkt 90—91°. Durch Reduction mit der berechneten Menge Schwefelammonium gewinnt man daraus *m*-Nitro-*m*-toluidin, $C_6H_3CH_3^1NH_2^3N^5O_2$, vom Schmelzpunkt 98°. In diesem wurde die Amidgruppe nach dem Verfahren von Sandmeyer durch Chlor ersetzt. Aus der Reaktionsmasse wurden durch Destillation mit Wasserdampf gelbe Nadeln isolirt, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 55° zeigten.

0.1012 g gaben 7.6 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	8.44	8.16 pCt.

Die Analyse und die Bildungsweise beweisen, dass der Körper symmetrisches Nitrochlortoluol, $C_6H_3CH_3^1Cl^3N^5O_2$, ist.

Symmetrisches Chlortoluidin, $C_6H_3CH_3^1Cl^3NH_2^5$.

Reducirt man das Nitrochlortoluol vom Schmelzpunkt 55° mit Zinn und Salzsäure, so erhält man bei der Destillation des alkalisch gemachten Reductionsgemenges mit Wasserdämpfen ein basisches Oel, welches den Siedepunkt 242° (bei 730 mm Druck) besitzt und in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz nicht erstarrt. In Salzsäure löst es sich unter Bildung eines in kleinen Nadelchen krystallisirenden salzsauren Salzes, das sich an der Luft röthet. Die Analyse ergab, dass wirklich ein salzsaures Chlortoluidin vorlag. Das Oel vom Siedepunkt 242° war demnach das symmetrische Chlortoluidin, $C_6H_3CH_3^1Cl^3NH_2^5$.

0.1192 g des salzsauren Salzes gaben mit Silbernitrat gefällt 0.0971 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet
HCl	20.71	20.50 pCt.

Das Nitrat des symmetrischen Chlortoluidins krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 198° unter Zersetzung schmelzen.

Das symmetrische Chloracettoluid, $C_6H_3CH_3^1Cl^3NH.C_2H_3O$, erhalten durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid, krystallisirt in weissen Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind und den Schmelzpunkt 146° besitzen.

0.1406 g gaben 9.5 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 735 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	7.39	7.63 pCt.

Dinitro-*p*-Chlortoluole.

Wie in der ersten Mittheilung über Nitrochlortoluole angegeben ist, bildet sich bei der Nitrirung von *p*-Chlortoluol, wenn dieselbe mit rauchender Salpetersäure ausgeführt wird, neben den beiden Mononitrochlortoluolen auch ein Dinitro-*p*-Chlortoluol vom Schmelz-

punkt 76°. Um dessen Constitution aufzuklären, habe ich es mit Zinn und Salzsäure reducirt, der alkalisch gemachten Reductionsmasse die entstandene Base mittelst Aether entzogen und in die ätherische Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Das entstandene salzsaure Chlortoluylendiamin, das sehr zersetzlich war, wurde zu den bekannten Reactionen auf die Diamine verwendet. Mit Oxydationsmitteln gab es kein Chinon, war also kein Paradiamin. Die Farbenreactionen mit salpetriger Säure und mit Diazobenzolsalzen traten nicht ein, folglich konnte auch kein Metadiamin vorliegen. Als das salzsaure Salz mit Benzaldehyd erwärmt wurde, trat deutliche Salzsäureentwicklung ein. Dies beweist, dass das Reductionsproduct des bei 76° schmelzenden Dinitro-*p*-chlortoluols ein Orthodiamin ist. Daher muss dem Dinitrochlortoluol die Formel $C_6H_2CH_3^1N^2O_2N^3O_2^4Cl$ zukommen. Mit dieser Formel steht auch die Eigenschaft dieses Körpers, sich in Alkalien zu lösen, in Einklang.

Behandelt man das *o*-Nitro-*p*-chlortoluol, $C_6H_3CH_3^1N^2O_2^4Cl$, (Schmelzpunkt 38°), mit einem Gemenge rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, so entsteht ein anderes Dinitrochlortoluol. Dieses krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 101°.

0.0623 g der neuen Verbindung gaben 7.6 cem feuchten Stickstoff bei 14° und 713 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_5ClN_2O_4$
N	13.26	12.93 pCt.

Reducirt giebt der Körper ein öliges Chlortoluylendiamin, dessen salzsaures Salz weisse, sich schnell schwärzende Blättchen bildet. Dasselbe gab die Vesuin- und Chrysoidinreaction, folglich ist das Reductionsproduct ein Metadiamin, und dem bei 101° schmelzenden Dinitro-*p*-chlortoluol kommt die Formel $C_6H_2CH_3^1N^2O_2^4ClN^6O_2$ zu.

Das *m*-Nitro-*p*-chlortoluol, $C_6H_3CH_3^1N^3O_2^4Cl$, (Schmelzpunkt 7°) giebt mit rauchender Salpetersäure ein in langen, weissen Nadeln krystallisirendes Product vom Schmelzpunkt 48°. Auch dieses ist ein Dinitrochlortoluol.

0.187 g gaben bei 716 mm Druck und 19° 22.1 cem feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_5ClN_2O_4$
N	12.76	12.93 pCt.

Reducirt gab die Verbindung ein festes Chlortoluylendiamin vom Schmelzpunkt 111°. Dieses gab ebenfalls die Vesuin- und Chrysoidinreaction, war also ein Metadiamin. Die Formel des bei 48° schmelzenden Dinitro-*p*-chlortoluols ist demnach $C_6H_2CH_2^1N^3O_2^4ClN^5O_2$.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.