

652. Eug. Leillmann: Notiz über *m*-Chlor-*p*-acettoluid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. December.)

Herr Erdmann¹⁾ hat kürzlich die Chlorirung des *p*-Acettoluids in heisser Eisessiglösung ausgeführt und hierbei die von C. Klotz und mir früher²⁾ angewandte Vorsicht des Abkühlens für überflüssig erklärt, obwohl ihm sein Verfahren nur ein Product vom Schmelzpunkte 111—112° lieferte, während wir an unserem Präparat den Schmelzpunkt 115° beobachteten. Die Angaben Erdmann's zeigten somit, welchen Weg man nicht einzuschlagen habe, um zu dem reinen Chloracettoluid zu gelangen, ebenso wie sich dieses schon aus den Mittheilungen Wroblevsky's³⁾, der in wässriger Lösung chlorirte und den Schmelzpunkt seines Präparates nicht über 99° zu bringen vermochte, ergab. Es konnte somit nach den bisherigen Erfahrungen nicht zweifelhaft sein, dass man, um ein befriedigendes Product zu erlangen, die Wirkung des Chlors auf das Acettoluid mildern, aber nicht verstärken musste, und da ich eines ganz reinen *m*-Chlor-*p*-toluidins behufs Bestimmung seiner Affinitätsgrösse bedurfte, so änderte ich die früher von Klotz und mir eingehaltenen Bedingungen dahin ab, dass ich 50 g *p*-Acettoluid, anstatt im 300, in 400 g Eisessig löste und das Chlor nicht unverdünnt, wie früher, sondern mit ungefähr 2 Vol. trockener Kohlensäure gemischt in die wie früher gekühlte Flüssigkeit einleitete. Als nach einiger Zeit die Lösung zu einem sehr steifen Brei hübscher farbloser Nadeln erstarrt war, unterbrach man die Operation, saugte die Krystalle an der Pumpe scharf ab und entfernte durch Verweilen der Substanz über Kalk die anhaftende Säure. Das so gewonnene Präparat schmolz bei 115° und zeigte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 118°, welcher auch bei fortgesetztem Umkrystallisiren keine Steigerung mehr erfuhr.

Diese Verbindung verseifte ich mit concentrirter Salzsäure und gewann so das in völlig farblosen, centimeterlangen, dicken Prismen krytallisirende salzsäure *m*-Chlor-*p*-toluidin, aus welchem wieder das Acetchlortoluid von genau demselben Schmelzpunkt 118° dargestellt werden konnte.

Bei diesem Verfahren erhält man 40—42 pCt. der Theorie an ganz reinem salzsäuren Chlortoluidin, während Erdmann ungefähr 38 pCt. eines innerhalb 7° siedenden, also noch nicht völlig reinen

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2766.²⁾ Ann. Chem. Pharm. 231, 308.³⁾ Ann. Chem. Pharm. 168, 196.

Chlortoluidins gewann; ferner bildet sich kein Harz, keine dunkel gefärbten Substanzen und kein Dichlororderivat, wie es Erdmann bei seiner Methode beobachtete. Dass trotzdem die Ausbente soweit hinter der theoretischen zurückbleibt, liegt lediglich an der zu geringen Löslichkeit des Chloracetoluids in kaltem Eisessig, so dass in Folge des Krystallisirens das Zuleitungsrohr für das Chlor verstopt wird und der Process unterbrochen werden muss, ehe sämmtliches Acetoluid chlorirt ist. Diesem Uebelstande kann wahrscheinlich durch Verwendung von mehr Eisessig begegnet werden.

Es bestätigt sich also wieder, dass je vorsichtiger die Chlorirung des *p*-Acetoluids ausgeführt wird, desto reiner das Chloracetoluid ausfällt, denn die bei einem zu energischen Verfahren auftretenden Beimengungen¹⁾ haften dem Chloracetoluid so sehr an, dass ihre Entfernung mit grossen Schwierigkeiten und Verlusten verknüpft sein kann.

653. C. Liebermann und H. Sachse: Ueber Phenylpropiolsäuredijodid und die Jodaddition an ungesättigte Säuren.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann].

In einer früheren kurzen Notiz²⁾ haben wir hervorgehoben, dass, während die ungesättigten Säuren mit doppelt gebundenem Kohlenstoff im Allgemeinen Jod in Schwefelkohlenstoff nicht addiren, dies seitens der, dreifach gebundenen Kohlenstoff enthaltenden, Phenylpropiolsäure, sowie auch noch anderer analoger Säuren geschieht. Indessen schreitet auch bei der Phenylpropiolsäure und ähnlichen Säuren die Jodaddition so langsam fort, dass von 20 g Phenylpropiolsäure, welche behufs Gewinnung neuen Untersuchungsmaterials, die Sommerferien über mit Jod in Schwefelkohlenstofflösung zusammengestellt worden waren, nach fast drei Monaten nur $1\frac{1}{3}$ g des schwerlöslichen Dijodids gebildet waren. Es lag daher der Wunsch nahe, einen geeigneten Jodüberträger zu finden, welcher die Jodaddition beschleunigen könnte.

¹⁾ Dass diese aus dem Chloracetoluid ähnlich zusammengesetzten, vielleicht isomeren Substanzen bestehen, ergiebt sich aus den mit nicht ganz reinen Präparaten ausgeführten Chlorbestimmungen.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 2588.