

ist die ganze Flüssigkeit von Nadelbüscheln erfüllt. Der Niederschlag besteht aus der Glyoxylsäureverbindung des Dimethylhydroresorcins, $(C_8H_{11}O_2)_2CH.CO_2H$, welche nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Weingeist bei $210-212^\circ$ unter Wasserverlust schmilzt, dann erstarrt und wieder gegen 230° sich verflüssigt; Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung braun¹⁾.

$C_{18}H_{24}O_6$. Ber. C 64.3, H 7.1.

Gef. » 63.8, » 7.2.

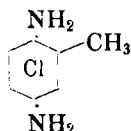
Glyoxylsäure verwandelt sich demnach unter den bei der Nitrosierung eingehaltenen Bedingungen nicht in Formaldehyd.

254. D. Vorländer und M. Schrödter: Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Nitroso-*o*-tolylglycin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingeg. am 6. Mai 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Sättigt man eine Alkohol-, Aether- oder Eisessig-Lösung von Nitroso-*o*-tolylglycin in der Kälte mit trockenem Chlorwasserstoffgas, so bildet sich nach kurzem Stehen ein krystallinischer Niederschlag, welcher in der Hauptmenge aus dem salzsauren Salz einer in Alkali unlöslichen Base besteht. Diese ist chlorhaltig, hat den Charakter eines *p*-Diamins und liefert bei der Oxydation ein bei 102° schmelzendes Chlortoluchinon (Hydrochinon: Schmp. $175-176^\circ$). Demnach ist die Base ein Monochlorsubstitutionsproduct des Tolnylendiamins,



die Stellung des Chloratoms muss einstweilen unbestimmt bleiben. Chinon und Hydrochinon sind wahrscheinlich identisch mit den Verbindungen, welche Schuiter²⁾ durch Einwirkung von Salzsäure auf Toluchinon erhielt: Chlortoluchinon Schmp. 105° ; Chlortoluhydrochinon Schmp. gegen 175° .

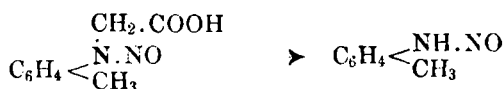
Wie beim Nitrosophenylglycin³⁾ wird auch beim Nitroso-*o*-tolylglycin die stickstoffhaltige Seitenkette $N.CH_2.CO_2H$ ganz zersplittert.

¹⁾ Die Verbindung ist zum Nachweis von Glyoxylsäure geeignet: vergl. auch Doebner und Gärtner, Ann. d. Chem. 315, 8 [1901].

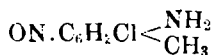
²⁾ Diese Berichte 20, 2285 [1887].

³⁾ O. Fischer und Hepp, diese Berichte 20, 2476 [1887] u. 32, 247 [1899].

Im Uebrigen verhält sich das *o*-Tolylglycin abweichend von der Phenylverbindung. Vielleicht bildet sich zunächst Nitroso-*o*-toluidin,



welches vom Chlorwasserstoff umgelagert, chlorirt



und von dem wasserstoffhaltigen Rest $\text{CH}_2.\text{CO}$ — bei Abwesenheit von Alkohol — reducirt wird. Die Zusammensetzung der Nebenproducte der Reaction haben wir nicht ermittelt.

Monochlortoluylendiamin-hydrochlorid.

Man vermischt die Lösung des aus 55 g *o*-Tolylglycin dargestellten Nitrosotolylglycins in 200 g entwässertem Aether mit 200 g absolutem Alkohol, welcher mit Chlorwasserstoff gesättigt ist. Aus der Mischung scheidet sich während 1—2-tägigen Stehens in der Kälte eine gelbrothe Krystallmasse aus, die mit Aether gewaschen und im Exsiccator über Natronkalk getrocknet wird; Gewicht des Rohproducts 25 g. Das gelbliche Salz ist in Wasser bis auf einen geringen Rückstand löslich; es wurde für die Analyse durch Auflösen in Weingeist und Wiederausfällen mit Aether entfärbt und möglichst gereinigt; farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl} \cdot 2\text{HCl}$. Ber. C 36.6, H 4.8, N 12.2, Cl 46.4, HCl 31.8.

Gef. » 38.0, » 5.3, » 12.2, » 44.1, » 32.5.

Das Salz konnte auch aus der Krystallmasse gewonnen werden, welche beim Sättigen der Lösungen des Nitrosotolylglycins in wasserfreiem Aether oder in Eisessig mit Chlorwasserstoffgas ausfällt. Dagegen erhielten wir aus der Lösung in Essigsäureanhydrid einen Niederschlag von chlorwasserstoffsauerm Tolylglycin.

Monochlortoluylendiamin-sulfat

fällt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der wässrigen Lösung des Hydrochlorids beim Stehen in kleinen weissen Krystallen aus; es ist in kaltem Wasser wenig löslich.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Ber. N 11.0, H_2SO_4 38.5.

Gef. » 11.2, » 38.3.

Monochlortoluylendiamin.

Die Base wird aus der wässrigen Lösung des Hydrochlorids mit Sodalösung oder Ammoniak abgeschieden. Aus dem farblosen Hydrochlorid gewinnt man sie sogleich in Form weisser Krystallschuppen, die sich beim Aufbewahren sehr bald violett färben. Nach Ausfällung aus dem rohen Salz kann sie durch Umkrystallisiren zu-

nächst aus wenig warmem Alkohol mit Thierkohle, dann aus heissem Wasser gereinigt werden; erhalten 30—55 pCt. vom Rohproduct.

$C_7H_9N_3Cl$. Ber. C 53.7, H 5.7, N 17.9, Cl 22.7.

Gef. » 53.5, » 6.1, » 17.8, » 22.5.

Die Base schmilzt bei 146°. Ihre alkoholische oder wässrige Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und wird von Oxydationsmitteln, Eisenchlorid, Chlorwasser, Chlorsäure u. a. grün gefärbt. In salzsaurer Lösung giebt sie mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid die Lauth'sche Reaction. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Mangandioxyd entsteht Chlortoluchinon.

Diacetyl-chlortoluyldiamin

erhält man in quantitativer Ausbeute bei kurzem Erhitzen von 3 g Base mit 18 g Essigsäureanhydrid im Wasserbad. Es krystallisirt aus kochendem Weingeist in feinen, weissen Nadeln. Schmp. oberhalb 300°.

$C_{11}H_{13}N_2O_2Cl$. Ber. C 54.9, H 5.4, N 11.6.

Gef. » 54.7, » 5.7, » 11.7.

Monochlortoluchinon.

10 g rohe Base wurden mit 200 ccm verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1.15), 55 g Kaliumdichromat und 400 ccm Wasser destillirt. Das Chlortoluchinon verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen; erhalten 3.2 g. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in orangegelben Nadeln; Schmp. 102°.

Monochlortoluhydrochinon.

Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine auf dem Wasserbade erhitzte Suspension von 2 g Chinon und 200 ccm Wasser färbt sich das Chinon vorübergehend dunkel und geht schliesslich in Lösung. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirt das Hydrochinon in weissen Nadeln aus; Schmp. 175°.

$C_7H_7O_2Cl$. Ber. C 53.0, H 4.4, Cl 22.4.

Gef. » 53.1, » 4.7, » 23.2.