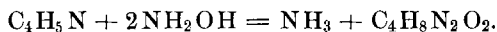


Die Entstehung dieses Körpers würde folgender Gleichung entsprechen:

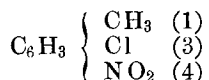


Wir hoffen in kürzester Frist über diese Reaktion nähere Mittheilung zu machen und gedenken dieselbe auf verwandte Substanzen anzuwenden.

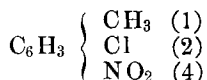
Rom, Istituto Chimico della R. Università, den 3. März 1884.

139. Eug. Lellmann: Ueber Wachendorff's Chlornitrotoluol.
(Eingegangen am 10. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Paranitrotoluol erhielt Wachendorff¹⁾ ein Chlornitrotoluol, welchem derselbe die Constitution



zuschreibt, da durch Oxydation dieses Toluolderivates eine Chlornitrobenzoësäure entstehen und sich durch den Schmelzpunkt als identisch mit einer von Hübner²⁾ durch Nitrirung von Metachlorbenzoësäure erhaltenen Chlornitrobenzoësäure erwiesen haben soll. Gewisse theoretische Betrachtungen, deren Auseinandersetzung an dieser Stelle zu weit führen würde, liessen mir trotz der Uebereinstimmung der Eigenschaften der auf verschiedenen Wegen entstandenen Säuren die Identität beider zweifelhaft erscheinen, und ich unternahm es daher, zwischen der Constitutionsformel Wachendorff's und der mir als richtig erscheinenden Formel



eine Entscheidung auf experimentellem Wege zu suchen. Das Resultat dieser Versuche hat ergeben, dass erstere Formel zu verwerfen und durch die zweite zu ersetzen ist.

Paranitrotoluol wurde nach Wachendorff's Angaben chlorirt und das ölige Rohprodukt öfters mit Salzsäure und schliesslich mit Wasser bis zum Festwerden gewaschen. Es empfiehlt sich sodann, das Chlornitrotoluol mit Wasserdämpfen überzudestilliren und die übergegangene farblose, krystallinische Masse durch einmaliges Um-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 273.

²⁾ Zeitschrift f. Chem. 1866, 614; Ann. Chem. Pharm. 222, 95.

krystallisiren aus Alkohol vollends zu reinigen. Der Schmelzpunkt der durch Chlor- und Stickstoffbestimmungen als rein erkannten Substanz lag bei 65.5° . Ich unterwarf das Chlornitrotoluol der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, bis die Anfangs als Oel auf der Flüssigkeit schwimmende Verbindung sich klar gelöst hatte; sodann wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt. Nach dem Eindampfen des Filtrates schieden sich lange, breite Nadeln des salzsauren Chlor-toluidins aus, welchen eine geringe Menge einer in kleinen Blättchen krystallisirender Substanz beigemischt war; letztere Verbindung erwies sich als schwefelsaures Salz derselben Basis, da, wie sich nachträglich herausstellte, die zur Reduktion verwendete Salzsäure nicht unbeträchtlich durch Schwefelsäure verunreinigt war. Es gelang indessen mit leichter Mühe, beide Salze zu trennen, da das schwefelsaure sehr schwer, das salzsaure sehr leicht in Wasser löslich ist. Nach wiederholtem Umkrystallisiren beider Verbindungen aus säurehaltigem Wasser erhielt ich das Sulfat in kleinen, farblosen Blättchen und das Chlorhydrat in fast farblosen, bis zu $1\frac{1}{2}$ cm breiten Nadeln, für deren Entwicklung in die Länge nur die Wände des Gefäßes ein Hinderniss zu bilden scheinen; es wurden öfters Nadeln von 25 cm Länge erhalten.

Die Analyse des Sulfats ergab für die Formel $(C_6H_3CH_3ClNH_2)_2H_2SO_4$ stimmende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
N	7.68	7.35 pCt.
Cl	18.74	18.64 »

Dem salzsauren Salz kommt die Formel $C_6H_3CH_3ClNH_2 \cdot HCl$ zu, wie eine Stickstoffbestimmung ergab:

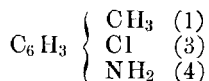
	Gefunden	Berechnet
N	7.98	7.87 pCt.

Aus dem Chlorhydrat wurde die freie Basis durch Sodalösung als röthliches Oel abgeschieden, mit Wasser überdestillirt und rektificirt; von einem sehr geringen Rückstande abgesehen, destillirte die ganze Quantität bei $237-238.5^{\circ}$ als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit über die, bei $10-12^{\circ}$ zu einer festen krystallinischen Masse erstarrte, deren Schmelzpunkt bei 26° lag. Bei längerem Aufbewahren nimmt die Substanz allmählich eine röthliche Farbe an.

	Gefunden	Berechnet
Cl	24.95	25.09 pCt.

Die Basis löst sich in fast allen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, sehr leicht.

Wroblewsky ¹⁾ hat durch Chloriren von Paracetoluid ein Chloroluidin erhalten, dem die Formel



zugeschrieben werden muss, wie die Ueberführung in Metachlortoluol ergibt; dieses Chlortoluidin, welches, falls Wachendorff's Constitutionformel richtig wäre, mit dem soeben beschriebenen identisch sein müsste, unterscheidet sich deutlich von der neuen isomeren Verbindung, wie eine Vergleichung der Siedepunkte und der Eigenschaften der salzsauren Salze ergibt:

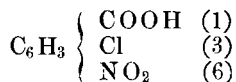
Wroblewsky hat den Siedepunkt 222° und kein Festwerden der Flüssigkeit beobachtet, sein Chlorhydrat krystallisirt in kleinen, in Wasser schwer löslichen Prismen.

Trotz dieser Verschiedenheit der Eigenschaften habe ich die Stellung des Chloratoms in dem von mir dargestellten Chlorparatoluidin noch durch Ueberführung desselben in Orthochlortoluol und Oxydation dieser Verbindung zu Orthochlorbenzoësäure nachgewiesen. Erwärmt man die alkoholische Lösung der Basis auf dem Wasserbade und giebt die erforderliche Menge Aethylnitrit hinzu, so scheidet beim Erkalten und bei geeigneter Concentration das Diazoamidoderivat als eine voluminöse, aus kleinen gelben Nadeln bestehende Masse ab; fügt man mehr Alkohol und Aethylnitrit hinzu und erwärmt, so macht sich bald eine Entwicklung von Stickstoff und Aldehyd bemerkbar, die unter Umständen so heftig werden kann, dass durch Abkühlung des Gefässes ein Ueberschäumen verhütet werden muss. Die Reaktion ist bald beendet, man destillirt Alkohol, Aldehyd und überschüssiges Aethylnitrit auf dem Wasserbade ab, versetzt den dunkel gefärbten, öligen Rückstand mit Wasser und destillirt wieder. Das mit Wasser übergegangene Orthochlortoluol wurde, da seine Identificirung durch den Siedepunkt (Metachlortoluol hat beinahe denselben Siedepunkt) nicht sicher genug zu sein schien, mit Kaliumpermanganat in Orthochlorbenzoësäure übergeführt und diese durch den Schmelzpunkt 136.5° als solche erkannt.

Hiermit ist also erwiesen, dass beim Chloriren von Paranitrotoluol das Chloratom zur Methylgruppe in die Orthostellung tritt, und dass die durch Oxydation des Chlornitrotoluols entstehende Chlornitrobenzoësäure nicht identisch mit der oben erwähnten Hübner's sein kann, der man nach Analogie der Schmelzpunkte der durch Nitrirung von Metachlor- und Metabrombenzoësäure entstehenden je

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 168, 196.

zwei isomeren Chlornitro- und Bromnitrobenzoësäuren wohl die Constitution:



zuschreiben darf.

Tübingen, den 7. März 1884.

140. W. Spring und C. Winssinger: Einwirkung von Chlor auf Sulfonverbindungen und organische Oxysulfide.

[Dritte Mittheilung.¹⁾

(Eingegangen am 10. März; vorgetragen durch Eug. Sell.)

Wie aus zwei vorhergehenden Mittheilungen ersichtlich²⁾, suchten wir durch Einwirkung von Chlor auf Aethyl- und Orthopropylsulfonverbindungen nach, wie weit eine Sulfongruppe ihren Einfluss in einem organischen Molekül ausdehnen kann. In derselben Absicht wurde die Einwirkung des Chlors auf die resp. Amylsulfonverbindungen untersucht.

I. Einwirkung von Chlor auf Amylsulfonsäure.

Das Chlor wirkt auf Amylsulfonsäure ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3\text{H}$) nur unter Einfluss eines starken Lichtes. Man erhält Monochloramylsulfonsäure ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ClSO}_3\text{H}$), Chlorsulfosäure und eine Chlorverbindung des Amyls. Durch Substituierung mehrerer Wasserstoffatome der Amylsulfonsäure durch Chlor bewirkt man die Austreibung der Sulfongruppe, was wir schon in unseren früheren Untersuchungen beobachtet hatten und kürzlich durch H. Werner für die aromatischen Verbindungen bestätigt worden ist³⁾.

II. Einwirkung von Trichlorjod auf Amylsulfonsäure.

Die Säure wurde mit Trichlorjod in zugeschmolzenen Röhren auf 130° erhitzt.

Wenn die Körper in solchen Verhältnissen zusammengemengt worden sind, dass nur die Substitution eines Wasserstoffatoms erreicht werden soll (nach folgender Gleichung $3\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3\text{H} + 2\text{ICl}_3 = \dots$), so bilden sich Chlorwasserstoffsäure, Monochloramylsulfonsäure,

¹⁾ Ausführlich: Bull. de l'Académie de Belgique (3) t. VII, No. 1, 1884.

²⁾ Diese Berichte XV, 445 und XVI, 326.

³⁾ Diese Berichte XVI, 617.