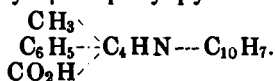


	Gefunden	Ber. für C ₂₄ H ₂₁ NO ₂
C	80.91	81.12 pCt.
H	6.06	5.91 >
N	3.91	3.94 >

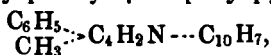
Methylphenyl- β -naphthylpyrrolcarbonsäure,



Diese Säure wird wie die übrigen bereits erwähnten Pyrrolcarbonsäuren durch Verseifung ihres Esters mit alkoholischem Kali erhalten. Die Verseifung vollzieht sich nur langsam, wobei sich das Kaliumsalz als voluminöse, aus mikroskopischen Nadelchen bestehende Masse ausscheidet, die auch in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Die Säure ist löslich in Alkohol und Eisessig und krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 249°.

	Gefunden	Ber. für C ₂₃ H ₁₇ NO ₂
N	4.18	4.28 pCt.

Methylphenyl- β -naphthylpyrrol,



bildet sich beim Erhitzen der eben erwähnten Säure über ihren Schmelzpunkt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. In Alkohol, Benzol und Ligroin leicht löslich, scheidet es sich daraus in feinen, weissen, concentrisch gruppirten Nadelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 52° liegt.

	Gefunden	Ber. für C ₂₁ H ₁₇ N
N	4.89	4.95 pCt.

515. L. Gattermann und A. Kaiser: Ueber *p*-Chlor-*m*-nitrotoluol und dessen Reductionsproduct.

(Eingegangen am 12. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Nitroderivate des *p*-Chlortoluols finden sich genauere Angaben von Wroblewsky (Ann. Chem. Pharm. 168, 203), sowie von Engelbrecht (diese Berichte VII, 797) vor.

Ersterer erhielt bei der Nitrirung von *p*-Chlortoluol, welches aus Toluol dargestellt war, zwei isomere Mononitroderivate, von denen das α -Derivat einen Siedepunkt von 243° und ein specifisches Gewicht von 1.307 besitzt, während das β -Derivat bei 253° siedet und ein specifisches Gewicht von 1.3259 hat. Beide waren bei -18° noch

nicht erstarrt. Engelbrecht nitrierte *p*-Chlortoluol, welches aus reinem Toluidin dargestellt war, und erhielt ebenfalls zwei Nitroderivate, von denen das eine (α), bei 152—155° siedend, bei 8—9° schmolz, während die β -Verbindung bei 245—248° siedete und einen Schmelzpunkt von 34—35° zeigte.

Wir gingen aus von dem leicht in grosser Reinheit zu erhaltenen *m*-Nitro-*p*-toluidin, welches nach der von dem Einen von uns veröffentlichten Methode (diese Berichte XVIII, 1483) dargestellt, den Schmelzpunkt 116—117° zeigte, und ersetzten in diesem mit Hilfe der Sandmeyer'schen Reaction die Amidogruppe durch Chlor.

Zur Darstellung der dazu erforderlichen Lösung von Kupferchlorür wurden 30 g Kupfervitriol mit 15 g Chlornatrium in 60 g Wasser gelöst, so lange zum Sieden erhitzt, bis sich kein Natriumsulfat mehr ausschied. Zu dieser Lösung wurden dann 125 g rauchende Salzsäure und 30 g Kupfer gesetzt und das Gemisch bis zur Entfärbung zum Sieden erhitzt. Ferner wurden 50 g Nitrotoluidin mit 200 g concentrirter Salzsäure versetzt und hierzu 500 g Wasser hinzugefügt, wodurch das salzsaure Nitrotoluidin zum grössten Theil wieder zersetzt wird. Dieses Gemisch wird nun mit der obigen Kupferchlorürlösung vereinigt und in einem geräumigen Kolben, der mit Steigrohr und Tropftrichter versehen ist, zum Sieden erhitzt. Man lässt dann unter fortwährendem Schütteln eine Lösung von 35 g Natriumnitrit in 150 g Wasser langsam hinzufliessen, wobei sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein dunkelbraunes Oel abscheidet. Zur Reinigung wurde dasselbe mit Wasserdampf, mit dem es ziemlich leicht flüchtig ist, destillirt und wir erhielten so 45 g eines stark lichtbrechenden und wie die Nitrokohlenwasserstoffe riechenden, goldgelben Oeles, welches fast reines *p*-Chlor-*m*-nitrotoluol darstellte. Dasselbe wurde zur vollständigen Reinigung nach einander mit Natronlauge und Salzsäure zum Zweck der Entfernung etwa entstandenen Nitrokresols, sowie des durch die reducirende Wirkung des Kupferchlorürs entstandenen Chlortoluidins gewaschen und dann einer fractionirten Destillation unterworfen. Der Siedepunkt lag bei einem Barometerstand von 745 mm bei 260 bis 261° (Kugel im Dampf). In einer Kältemischung erstarrt es zu gelben Nadeln, welche bei 7° schmelzen. Das specifische Gewicht ist bei 22° auf Wasser von der gleichen Temperatur bezogen = 1.297.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet für		
C_6H_3 $\begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \text{---NO}_2 \\ \searrow \text{Cl} \end{array}$	Gefunden	0.2621 g gaben bei 28° C. und 750 mm Barometerstand 20.0 ccm Stickstoff.
N 8.16	8.28 pCt.	

Diese Ergebnisse stehen in ziemlich gutem Einklange mit denen Wroblewskys, was wenigstens den Siedepunkt und das specifische

Gewicht anbelangt, sind jedoch unvereinbar mit denen Engelbrecht's, in dessen beiden Chlornitrotoluolen doch die beiden einzig möglichen Isomeren vorliegen müssen.

Unterwirft man das Chlornitrotoluol einer Reduction mit Zinn und Salzsäure, so erhält man beim Erkalten des Reaktionsgemisches ein in grossen vierseitigen Tafeln krystallisirendes Zinndoppelsalz, welches wegen der leichten Flüchtigkeit der durch partielle Zersetzung des salzsauren Salzes in Freiheit gesetzten Base nicht auf die übliche Weise mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde, sondern aus dem die Base, nachdem das Zinn durch Natronlauge ausgefällt und durch einen Ueberschuss wieder gelöst war, durch Ausäthern gewonnen wurde. Wir erhielten so aus 24 g Nitroverbindung 19 g der Base. Dieselbe wird, da sie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln zerfliesslich ist, am besten durch Destillation gereinigt, wonach sie, bei 230° siedend (Barometerstand 758 mm), zu farblosen Krystallblättern erstarrt.

Eine Analyse ergab:

Berechnet für		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{H}_2 \\ \text{Cl} \end{array}$	Gefunden	0.2489 g gaben bei 13° C. und 746 mm Barometerstand 21.1 ccm Stickstoff.
N 9.89	9.83 pCt.	

Aus Wasser krystallisirt das Chlortoluidin in farblosen, dünnen Blättern, welche bei 29—30° schmelzen. Der Geruch der Base erinnert an Naphtylamin.

Die Base zeichnet sich dadurch aus, dass sie sowohl selbst, sowie auch ihre Salze äusserst leicht flüchtig sind.

Das salzsaure Salz, welches sich beim Versetzen der Base mit concentrirter Salzsäure sofort abscheidet, krystallisirt aus Salzsäure in farblosen Nadeln, die durch Wasser zum Theil wieder in ihre Componenten zerlegt werden.

Eine Chlorbestimmung ergab:

Berechnet für		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{H}_2 \\ \text{Cl} \end{array}, \text{HCl}$	Gefunden	0.4636 g gaben 0.3668 g Chlorsilber.
HCl 20.51	20.1 pCt.	

Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus concentrirter Lösung in breiten Nadeln, aus verdünnter in Tafeln. In Wasser ist es leicht löslich.

Die Acetverbindung krystallisirt aus Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, in farblosen Nadeln, welche bei 96° schmelzen.

Auch diese Ergebnisse sind unvereinbar mit denen Engelbrecht's, welcher bei der der Reduction der oben erwähnten Chlornitrotoluole zwei Chlortoluidine vom Schmelzpunkt 28° (α) und 18° (β) erhielt, welchen Acetverbindungen von den Schmelzpunkten $139-140^{\circ}$ (α) und $130-131^{\circ}$ (β) angehören.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

516. L. Gattermann und A. Kaiser: Zur Constitutionsfrage der von meta-substituirten Aminen sich ableitenden Chinolinderivate.

(Eingegangen am 12. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während über die Constitution der von ortho- und para-substituirten Aminen derivirenden Chinolinderivate, natürlich abgesehen von der Frage nach der Natur des Benzol- resp. Pyridinkernes selbst, kein Zweifel herrscht, ist man noch im Unklaren darüber, ob bei meta-substituirten Aminen die Condensation sich nach der zwischen beiden Substituenten befindlichen, zu jedem also in der Orthostellung stehenden Methingruppe hin richtet, oder ob bei derselben das zur Amidogruppe in der zweiten Orthostellung, zum anderen Substituenten jedoch in der Parastellung befindliche Kohlenstoffatom in Angriff gezogen wird. Ein Weg, auf dem diese Frage zu entscheiden war, lag nahe. Man legt eins der beiden fraglichen Kohlenstoffatome durch eine nach erfolgter Condensation wieder entfernbare Gruppe oder ein Atom fest und zwingt so die Condensation nach dem noch freigebliebenen Kohlenstoffatom von bekannter Lage hin. Man beseitigt dann wieder jene Hilfsgruppe oder jenes Atom und erhält so ein von einem metasubstituirten Amin sich ableitendes Chinolinderivat von bekannter Constitution, dessen Vergleichung mit dem aus dem nur *m*-substituirten Amin sich ableitenden dann entscheidet, welche Constitution das letztere besitzt. Wir stellten uns diese Aufgabe für das *m*-Toluchinolin, da damit auch zugleich die Frage für die aus diesem durch Oxydation zu erhaltende Chinolincarbonensäure, und durch diese wieder für das *m*-Cyanchinolin und die *m*-Chinolinsulfosäure entschieden wird. Da es wahrscheinlich gemacht ist, dass die Condensation auf die erstbeschriebene Weise verläuft, so wandten wir ein Metatoluidin an, welches das zur Amidogruppe in der Ortho, zur Methylgruppe in der Para-Stellung befind-