

kommenden Glimmern gemacht hat, überein und widerspricht der Tschermak'schen Angabe über die Phengite insofern nicht, als der letztgenannte Forscher hervorhebt, dass die mit dem Namen Phengit bezeichnete Abtheilung einen kleineren Winkel der optischen Axen besitze als die normalen Muskovite.

Die Analysen wurden in den vergangenen Osterferien im mineralogischen Institut der Universität Greifswald ausgeführt. Hr. Prof. E. Cohen hat mir dabei in zuvorkommendster Weise zur Seite gestanden, und es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm hier meinen Dank auszusprechen.

---

#### 511. Heinrich Goldschmidt und Moritz Hönig: Ueber Nitrochlortoluole und Chlortoluidine.

(Eingegangen am 14. August.)

Ueber die Producte der Nitrirung der Chlortoluole liegen noch ziemlich unvollständige, zum Theil sich widersprechende Angaben vor. Die Nitrirung des *p*-Chlortoluols ist von Wróblewsky<sup>1)</sup>, sowie von Engelbrecht<sup>2)</sup> untersucht worden. Ueber die Nitrirung von *o*-Chlortoluol sind noch keine bestimmten Angaben gemacht. Da jetzt durch die Methode von Sandmeyer ein einfacher Weg gegeben ist, um ausgehend von *p*- und von *o*-Toluidin zu den entsprechenden Chlortoluolen zu gelangen, so haben wir es unternommen, die Nitrirung der Chlortoluole mit chemisch reinen Substanzen auszuführen, um die älteren Arbeiten zu controlliren und die bestehenden Widersprüche aufzuklären.

#### Nitrirung von *p*-Chlortoluol.

Wróblewsky hat aus einem *p*-Chlortoluol, das durch Chloriren von Toluol erhalten worden war, zwei Mononitrokörper gewonnen, welche beide flüssig waren, und von denen der eine, den er als  $\alpha$ -Nitro-*p*-Chlortoluol bezeichnete, den Siedepunkt 243°, der andere,  $\beta$ -Nitro-*p*-Chlortoluol, den Siedepunkt 253° besass. Die  $\alpha$ -Verbindung gab bei der Reduction ein flüssiges, bei 238° siedendes  $\alpha$ -Chlortoluidin,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 168, 200.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 797.

die  $\beta$ -Verbindung gab ein festes  $\beta$ -Chlortoluidin vom Schmelzpunkt  $83^{\circ}$  und vom Siedepunkt  $241^{\circ}$ . Zu ganz anderen Resultaten kam Engelbrecht, als er krystallisiertes  $p$ -Chlortoluol der Nitrirung unterwarf. Er erhielt zwei Nitro- $p$ -Chlortoluole, die beide zum Erstarren zu bringen waren. Das von ihm als  $\alpha$ -Nitro- $p$ -Chlortoluol bezeichnete schmolz bei  $8-9^{\circ}$  und lieferte reducirt ein Chlortoluidin vom Schmelzpunkt  $28-29^{\circ}$ . Sein  $\beta$ -Nitro- $p$ -Chlortoluol besass den Schmelzpunkt  $34-35^{\circ}$ , das entsprechende Chlortoluidin schmolz bei  $18-19^{\circ}$ .

Bei der Nitrirung von reinem  $p$ -Chlortoluol können nur zwei Mononitrokörper entstehen von den Formeln  $C_6H_3C^1H_3N^2O_2Cl^4$  und  $C_6H_3C^1H_3NO_2^3Cl^4$ . Ersteres, das  $o$ -Nitro- $p$ -Chlortoluol, ist bereits von Beilstein u. Kuhlberg<sup>1)</sup> aus  $o$ -Nitro- $p$ -Toluidin  $C_6H_3CH_3NO_2NH_2^4$  durch Ersatz der Amidgruppe durch Chlor erhalten worden. Es schmilzt bei  $38^{\circ}$ ; das entsprechende Chlortoluidin wird als eine Base von niedrigem Schmelzpunkt beschrieben. Nähere Angaben fehlen. Wroblewsky (l. c.) spricht die Ansicht aus, sein Chlortoluidin vom Schmelzpunkt  $83^{\circ}$  sei mit diesem identisch. Auch das  $m$ -Nitro- $p$ -Chlortoluol,  $C_6H_3CH_3NO_2^3Cl^4$ , ist dargestellt. Gattermann u. Kaiser erhielten es aus  $m$ -Nitro- $p$ -Toluidin,  $C_6H_3CH_3NO_2NH_2^4$ <sup>2)</sup>. Es zeigt den Schmelzpunkt  $7^{\circ}$  und den Siedepunkt  $250-251^{\circ}$ , das zugehörige  $p$ -Chlor- $m$ -Toluidin schmilzt bei  $29-30^{\circ}$  und siedet bei  $230^{\circ}$ .

Reines  $p$ -Chlortoluol, das nach Sandmeyer's Methode aus  $p$ -Toluidin bereitet worden war und den constanten Siedepunkt  $155.5^{\circ}$  zeigte, wurde zuerst mit rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.47 behandelt, und zwar wurden auf 30 g Chlortoluol 90 g Salpetersäure genommen. Wir erhielten, als wir so operirten, stets neben Mononitrochlortoluolen erhebliche Mengen eines nicht destillirbaren festen Körpers, der die Zusammensetzung eines Dinitrochlortoluols besass. Die feste Verbindung wurde von den flüssigen Nitrirungsproducten durch fractionirte Destillation mit Wasserdämpfen getrennt und aus Alkohol und dann aus Aether umkrystallisirt. Der so gereinigte Körper stellte kleine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $76^{\circ}$  vor. Der Stickstoffbestimmung zufolge ist er ein Dinitrochlortoluol.

I. 0.1705 g Substanz gaben bei  $19^{\circ}$  und 716 mm Druck 22 ccm feuchten Stickstoff.

II. 0.1589 g gaben bei  $20^{\circ}$  und 718 mm Druck 20 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden		Ber. für $C_7H_5ClN_2O_4$
N	I. 13.48	II. 13.48	12.93 pCt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 158, 336.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2599.

Um die Bildung von Dinitrokörpern zu vermeiden, änderten wir das Nitrirungsverfahren folgendermassen ab: In 100 g *p*-Chlortoluol wurde unter guter Kühlung und Schütteln ein Gemisch von 120 g concentrirter Salpetersäure und 170 g Schwefelsäure tropfenweise eingetragen. Dann wurde die Mischung einige Stunden stehen gelassen, nachher in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser und mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde der Aether verjagt und das zurückbleibende Oel destillirt. Die ganze Masse ging zwischen 200—250° über. Dinitrochlortoluol war nahezu gar nicht vorhanden. Dann wurde nochmals destillirt und in zwei Partien aufgefangan. Was zwischen 240—245° übergang, erstarrte beim Erkalten zu einem Brei von langen Krystallnadeln. Die höher siedenden Antheile blieben flüssig. Die Krystalle wurden sorgfältig abgepresst und die trockene, feste Masse der Destillation unterworfen. Der Siedepunkt lag bei 239.5—240° (bei 718 mm Luftdruck). Das Destillat erstarrte zu einem festen Kuchen, der sich sehr leicht in Aether und Alkohol löste. Aus der ätherischen Lösung schieden sich farblose, lange Nadeln aus, die bei 38° schmolzen. Die Analyse bewies, dass ein Nitrochlortoluol vorlag:

0.1471 g gaben bei 19° und 722 mm Druck 11 cem feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6ClNO_2$
N	8.15	8.16 pCt.

Dieses Nitro-*p*-Chlortoluol ist seinem Schmelzpunkt zufolge offenbar identisch mit dem von Beilstein und Kuhlberg gefundenen *o*-Nitro-*p*-Chlortoluol,  $C_6H_3CH_3N^1O_2Cl^4$ . Jedenfalls ist das von Engelbrecht beschriebene Nitrochlortoluol vom Schmelzpunkt 34° derselbe Körper.

*p*-Chlor-*o*-Toluidin,  $C_6H_3CH_3N^1H_2Cl^4$ .

Das Nitrochlortoluol vom Schmelzpunkt 38° wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt. Dann wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt. In den ersten Partien der Wasserdampfdestillation fand sich ein Oel von basischem Geruch, in den letzten Antheilen schied sich etwas von einem schwerflüchtigen, festen Körper ab, der seinen Eigenschaften zufolge ein Dichlortoluidin war, entstanden durch zu rasche und bei zu hoher Temperatur durchgeführte Reduction. In der That liess sich bei vorsichtigem Arbeiten seine Entstehung vermeiden. Das Oel wurde mit Aether aufgenommen, mit Aetzkali getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers destillirt. Wir erhielten so eine farblose Flüssigkeit vom constanten Siedepunkt 237° (bei 722 mm Druck). In einer Kältemischung erstarrte sie zu einer

weissen, krystallinischen Masse, deren Schmelzpunkt bei 21—22° gefunden wurde.

0.2769 g gaben nach Carius analysirt 0.2753 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_8ClN$
Cl	24.60	25.08 pCt.

Es lag also wirklich ein Chlortoluidin vor.

Das salzsaure Salz,  $C_7H_8ClNHCl$  bildet schöne, farblose Nadeln, die sich beim Liegen an der Luft röthen.

0.1679 g gaben beim Fällen der wässerigen Lösung mit Silbernitrat 0.1382 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_8ClN, HCl$
HCl	20.32	20.50 pCt.

Das Platindoppelsalz,  $(C_7H_8ClN, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ , wird durch Fällen der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid in Form von feinen, gelben Nadelchen erhalten.

0.1109 g lufttrockenes Salz gaben 0.0296 g Platin.

0.0684 g lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 130° 0.0092 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_8ClN, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$
Pt	26.69	26.69 pCt.
H <sub>2</sub> O	4.24	4.93 »

0.0655 g bei 130° getrocknetes Salz gaben 0.0184 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_8ClN)_2PtCl_4$
Pt	28.09	28.08 pCt.

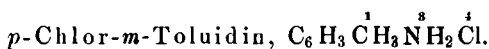
Die Acetylverbindung,  $C_7H_6Cl.NH.C_2H_3O$  wurde durch anhaltendes Kochen der Base mit Eisessig, nachheriges Fällen der Eisessiglösung mit Wasser und Umkrystallisiren des Niederschlags aus heissem Wasser erhalten. Wir bekamen so feine, lange, farblose Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich waren und den Schmelzpunkt 130—131° besaßen.

0.1928 g gaben 14.1 ccm feuchten Stickstoff bei 723 mm Druck und 21°.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6ClNH.C_2H_3O$
N	7.91	7.63 pCt.

Vergleicht man diese Resultate mit den Angaben, die Engelbrecht über sein  $\beta$ -*p*-Chloramidotoluol macht, so findet man nahezu vollständige Uebereinstimmung. Der Schmelzpunkt der Base differirt nur um 2° von dem der unsrigen, der der Acetylverbindung stimmt vollständig überein. Da unser Chlortoluidin mit dem von Beilstein und Kuhlberg identisch ist, so ist die Ansicht Wroblewsky's, dass sein bei 83° schmelzendes Chlortoluidin das *p*-Chlor-*o*-toluidin sei, widerlegt.

Wie oben erwähnt, blieben bei der Destillation des rohen Mononitrokörpers die über  $245^{\circ}$  siedenden Antheile flüssig, während die niedriger siedenden erstarrten. Diese flüssig gebliebenen Parteen wurden der Fractionirung unterworfen. Die hierbei erhaltenen niedrigst siedenden Antheile schieden in der Kälte noch bedeutende Mengen des bei  $38^{\circ}$  schmelzenden Mononitrokörpers aus. Zwischen  $250$  und  $253^{\circ}$  sammelte sich eine grosse Quantität eines gelblich gefärbten Oeles an, das seiner Hauptmasse nach aus dem *m*-Nitro-*p*-Chlortoluol bestehen musste. Versuche, das Oel zum Erstarren zu bringen, um es durch den Schmelzpunkt zu identificiren, missglückten; wahrscheinlich hinderte das noch in kleinen Mengen beigemischte Isomere das Festwerden. Doch sprach schon der Siedepunkt, der mit dem von Gattermann und Kaiser angegebenen nahe übereinstimmt, für das Vorliegen von *m*-Nitro-*p*-Chlortoluol. Die Untersuchung des Reductionsproductes bestätigte diese Vermuthung.



Der flüssige Nitrokörper wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und die entstandenen Basen in der beim *p*-Chlor-*o*-Toluidin angegebenen Weise behandelt. Auch hier entstand eine geringe Menge eines schwer flüchtigen festen Körpers, der bei  $66^{\circ}$  schmolz und jedenfalls ein Dichlortoluidin war. Das Oel, welches das Hauptproduct der Reduction bildete, wurde fractionirt. Ein grosser Theil ging zwischen  $228$ — $230^{\circ}$  über, dann stieg das Thermometer langsam bis  $240^{\circ}$ , und nach dem Abbrechen der Destillation erstarrte der Rückstand im Kolben zu einer festen Masse, offenbar die höher gechlorte Verbindung. Die zuerst übergegangene Flüssigkeit erstarrte beim Stehen zu einer krystallinischen, weissen Masse. Nach dem Abpressen besass sie den Schmelzpunkt  $28^{\circ}$ , während Gattermann und Kaiser für das *p*-Chlor-*m*-Toluidin  $29$ — $30^{\circ}$  angeben.

Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch die Analyse des salzsauren Salzes festgestellt. Dasselbe krystallisirt in farblosen Täfelchen und ist in Wasser leichter löslich als das des *p*-Chlor-*o*-Toluidins.

0.1083 g des Salzes gaben 0.082 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6ClN, HCl$
HCl	20.09	20.50 pCt.

Die Acetylverbindung,  $C_7H_6Cl.NH.C_2H_3O$ , wurde durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid bereitet. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhielten wir lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt  $96$ — $97^{\circ}$ . Gattermann und Kaiser geben den Schmelzpunkt des Acet-*p*-chlor-*m*-toluids zu  $96^{\circ}$  an.

0.216 g gaben 15.3 ccm feuchten Stickstoff bei 720 mm Druck und 23°.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6ClNH \cdot C_2H_3O$
N	7.54	7.63 pCt.

Engelbrecht findet für die zweite der von ihm dargestellten Basen ebenfalls den Schmelzpunkt 28°, hingegen ist der von ihm angegebene Schmelzpunkt der Acetylverbindung, 139—140°, unrichtig.

Wie aus unseren Versuchen hervorgeht, findet sich das Chlortoluidin vom Schmelzpunkt 83° nicht unter den vom *p*-Chlortoluol derivirenden Basen vor. Da Wroblewsky dasselbe aus einem durch directe Chlorirung von Toluol bereiteten *p*-Chlortoluol erhalten hat, so schien es uns wahrscheinlich, dass es aus *o*-Chlortoluol, das dem *p*-Chlortoluol beigemischt war, entstanden sei. Diese Vermuthung bestätigte sich.

#### Nitrirung von *o*-Chlortoluol.

Wir stellten uns nach Sandmeyer's Methode aus reinem *o*-Toluidin eine grössere Quantität *o*-Chlortoluol dar. Dieses zeigte den constanten Siedepunkt 155°. Die Nitrirung nahmen wir in der gleichen Weise wie bei der Paraverbindung vor, ebenso auch die Isolirung des Nitroproductes. Wir erhielten ein gelbliches Oel, das zwischen 248° bis 250° vollständig destillirte. Dieses Oel wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Reactionsmasse alkalisch gemacht und sodann mit Wasserdämpfen destillirt. Während das in der ersten Partie übergegangene Oel flüssig blieb, schied sich aus den späteren Fractionen eine feste, krystallinische Masse ab. Diese wurde abgepresst, wobei sie ganz weiss wurde, und dann einige Male aus Ligroïn umkrystallisirt. So wurden schöne, glänzende, flache Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 83° lag.

Jene Partie der Wasserdampfdestillation, die ein Oel enthielt, wurde mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit Kali getrocknet. Dann wurde der Aether vertrieben und die zurückbleibende Flüssigkeit destillirt. Die Destillation begann 228°, bei 236° wurde der Siedepunkt constant. Nun wurde die Vorlage gewechselt. Zwischen 236—237° ging der gesammte Kolbeninhalt über (bei einem Barometerstand von 725 mm). Als in diese Fraction ein Krystall des bei 83° schmelzenden Körpers eingetragen wurde, erstarrte die ganze Masse zu einem Brei weisser Krystalle. Diese wurde abgepresst und aus Ligroïn umkrystallisirt, worauf sie ebenfalls den Schmelzpunkt 83° zeigten. Die niedriger siedende Partie blieb bei der gleichen Behandlung flüssig. Bei längerem Stehen setzten sich nur wenige Krystalle aus derselben ab.

Der Körper vom Schmelzpunkt 83° war, wie die Analyse ergab, ein Monochlortoluidin.

0.1236 g gaben 11.5 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 725 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ClN
N	10.03	9.89 pCt.

Um uns zu überzeugen, dass dieses Chlortoluidin mit dem von Wroblewsky, sowie auch von Henry und Radziszewski<sup>1)</sup> erhaltenen identisch ist, stellten wir das von Wroblewsky beschriebene Nitrat dar. Dieses bildete farblose Tafeln und schmolz unter Zersetzung bei 163—164°. Wroblewsky giebt dieselbe Krystallform und den Schmelzpunkt 165° an.

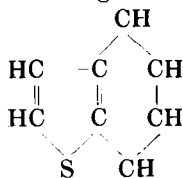
Damit war nachgewiesen, dass das Chlortoluidin vom Schmelzpunkt 83° nicht vom *p*-Chlortoluol, sondern vom *o*-Chlortoluol derivirt. Die vollständige Aufklärung seiner Constitution, sowie die Untersuchung der übrigen aus *o*-Chlortoluol entstehenden Verbindungen werden wir nach den Ferien in Angriff nehmen.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

## 512. A. Biedermann und P. Jacobson: Ueber eine dem Naphtalin entsprechende Verbindung der Thiophenreihe.

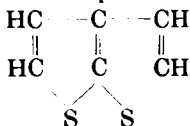
(Eingegangen am 14. August.)

Ueber Versuche zur Darstellung des Thionaphtens:



ist in letzter Zeit aus dem hiesigen Laboratorium wiederholt berichtet. Der Eine von uns hat das Oxyderivat desselben bereits beschrieben.<sup>2)</sup>

Die Theorie lässt aber die Existenz noch einer anderen Art von Naphtalinen der Thiophenreihe voraussehen, welche zwei Schwefel- atome enthalten, und als deren Repräsentant eine Verbindung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte II, 308, 599.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1617.