

bringt man eine Federmesserspitze (ungef. 50 mg) Salmiak in das Röhrchen und schiebt nunmehr die Flamme unter dasselbe. Legt man jetzt auf das obere glatt abgesprengte Ende des Röhrchens ein mit einem Tropfen Wasser befeuchtetes Stück rothes Lakmuspapier, so entsteht auf demselben noch vor Ablauf einer Minute ein blauer Fleck von der Weite des Röhrchens. Man nimmt das Blättchen ab und ersetzt es durch ein neues, auf welchem nach etwa 30 Sekunden abermals ein blauer Fleck erscheint. Diese Manipulation kann man in der Regel zwei- bis dreimal mit Erfolg wiederholen. Entsteht kein blauer Fleck mehr, so legt man in derselben Weise ein Stück blaues Lakmuspapier auf. Nach wenigen Sekunden röthet sich dasselbe in der Mitte; diese Erscheinung lässt sich an neu aufgelegten Papierstücken oftmals wieder hervorrufen.

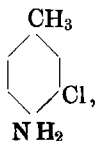
Die Dauer des ganzen Versuchs beträgt somit nur wenige Minuten; der Versuch gelingt leicht unter Verwendung eines Röhrchens von 12 — 15 cm Länge, 8 — 9 mm innerer Weite und 1 — 1.5 mm Glasdicke.

Königsberg i. Pr., den 13. August 1891.

447. Hugo Erdmann: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Acet-*p*-toluid und über die Darstellung von *m*-Chlor-*p*-toluidin.

(Eingegangen am 15. August.)

Das *m*-Chlor-*p*-toluidin,



hat zuerst Wroblewsky¹⁾ aus *p*-Toluidin durch Acetylieren, Chlorieren und Wiederabspalten des Acetyls erhalten. Ein anderer Weg zur Darstellung dieser Base ist nicht bekannt.

Nun ist es aber weder dem Entdecker der chlorirten Base, noch Lellmann und Klotz²⁾, welche das *m*-Chlor-*p*-toluidin in grösserer Menge darzustellen sich bemühten, gelungen, die Chlorirung des acetylierten *p*-Toluidins in auch nur einigermaassen glatter Weise durch-

¹⁾ Ann. Chem. 168, 196.

²⁾ Daselbst 231, 308.

zuführen. Auch in Eisessiglösung erhielten Lellmann und Klotz das Chlorproduct nur »mit wechselndem Erfolg und in äusserst schlechter Ausbeute«. ¹⁾

Die Chlorirung des *p*-Acettoluids schien also nach den bisherigen Angaben, namentlich nach den überaus zahlreichen, von Lellmann und Klotz darüber »mit wechselndem Erfolg« angestellten Versuchen mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Nichts destoweniger ist sie eine überaus einfache Operation. Allerdings ist es nicht zweckmässig, nach Wroblewsky in wässriger Suspension zu arbeiten, da, wie letzterer selbst angiebt, ein grosser Theil der Substanz verharzt. In concentrirter warmer Eisessiglösung lässt sich dagegen das Acettoluid sehr gut chloriren.

Die Misserfolge von Lellmann und Klotz sind nur darauf zurückzuführen, dass die genannten Forscher aus übergrosser Vorsicht in sehr verdünnter kalter Lösung bei 0° operirten. Unter diesen von Lellmann und Klotz eingehaltenen Bedingungen ist die Ausbeute in der That eine sehr schlechte, was vielleicht auf die Bildung von aromatischen Chlorstickstoffen ²⁾ zurückzuführen ist.

Man verfährt zweckmässig folgendermaassen: In geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Retorten wird je 1 kg Paratoluidin mit Eisessig in geringem Ueberschusse ungefähr 12 Stunden lang im Sieden erhalten und alsdann der überschüssige Eisessig abdestillirt. Der geschmolzene Rückstand wird in eine Schale gegossen, worin er beim Erkalten als eine etwas gefärbte Krystallmasse erstarrt. Das auf diese Weise erhaltene *p*-Acettoluid wird in Portionen zu je 100 g in 100 ccm Eisessig heiss gelöst. Je drei Portionen werden noch heiss in mit einander durch Glasröhren luftdicht verbundenen Kolben gleichzeitig aus einem circa 160 g (d. h. etwas mehr als die berechnete Menge) Chlor liefernden Kipp'schen Apparate ³⁾ chlorirt. Der ausserordentlich starke Chlorstrom wird Anfangs schon im ersten Kolben vollständig absorbirt, wobei der Kolbeninhalt ohne äussere Erwärmung siedend heiss bleibt.

Ist aber das Acettoluid im ersten Kolben völlig in Chloracettoluid umgewandelt, so geht die Hauptmasse des Chlors unverändert durch

¹⁾ Lellmann und Klotz, a. a. O. Seite 310.

²⁾ Vergl. Bender, diese Berichte 19, 2272.

³⁾ Vergl. Thiele, Liebig's Annalen 253, 239. — Bei einiger Uebung gelingt es übrigens leicht, das Ende des Processes an dem Aufhören der rapiden Chlorabsorption zu erkennen, sodass für denjenigen, der den Verlauf der Reaction einmal kennt, die Anwendung berechneter Mengen von Chlor unnöthig wird. Dann verwendet man natürlich zweckmässiger grössere Chlorentwicklungsapparate (siehe Erdmann, Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate, Seite 69), welche den für das gute Gelingen der Operation nothwendigen, sehr kräftigen Chlorstrom andauernder und regelmässiger liefern.

und wird im zweiten Kolben aufgenommen, was sich auch in einer starken Temperaturerhöhung desselben zeigt. Nun entfernt man den ersten Kolben, um eine weitere Einwirkung des Chlors auf das gebildete Monochloracettoluid, welche übrigens nicht leicht stattzufinden scheint, zu verhindern u. s. f. Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt rasch zu einer krystallinischen Masse.

Das so erhaltene *m*-Chlor-*p*-acettoluid von dem noch anhaftenden Harz zu befreien und in ganz reinem Zustande zu gewinnen, hat keinerlei Schwierigkeit; aus Alkohol sowie aus Chloroform-Ligroin krystallisirt es in hübschen Nadeln vom Schmelzpunkt 111—112°¹⁾.

0.2835 g gaben nach Carius' Methode 0.2196 g Chlorsilber.

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_3ClCH_2NH \cdot COCH_3 = 183.1$		
Cl	19.32	19.15 pCt.

Zur Darstellung von *m*-Chlor-*p*-toluidin dient direct das Rohproduct. Man schmilzt dasselbe durch gelindes Erwärmen, destillirt aus einer Retorte den Eisessig ab und verseift den Rückstand durch 3—4stündiges Kochen mit 20procentiger roher Salzsäure am Rückflusskühler. Dann treibt man Wasserdampf durch die Lösung, um in geringer Menge entstandene gechlorte Kresole zu entfernen. Beim Erkalten scheidet sich das in Salzsäure schwerlösliche chlorwasserstoffsäure *m*-Chlor-*p*-toluidin fast vollständig als dunkel gefärbte Krystallmasse ab; in Lösung bleibt fast nur nichtchlorirtes *p*-Toluidin, dessen Hydrochlorat verhältnissmässig leicht löslich ist.

Das abgeschiedene rohe Salz wird zur Darstellung des freien *m*-Chlor-*p*-toluidins mit starker Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Die Base geht leicht über und wird bei dieser Operation von dem im Rückstande verbleibenden schwerflüchtigen Dichlortoluidin befreit. Das vom Wasser getrennte Oel wird mit Aetzkali getrocknet und fractionirt. Die Hauptmasse geht bei 218 bis 225° über; Vorlauf und Rückstand sind gering. Die Ausbeute an destillirter, innerhalb sieben Graden siedender Base beträgt über 400 g aus je einem Kilogramm technischen Paratoluidins.

Die so erhaltene Base ist bereits sehr rein. Wandelt man sie in ihr prächtig krystallisirendes, schwerlösliches Nitrat um und scheidet sie durch Kochen des Salzes mit Natronlauge wieder ab, so geht sie bei nochmaliger Destillation der Hauptmenge nach bei 223—224°

¹⁾ Die Angaben von Wroblewsky und von Lellmann und Klotz über den Schmelzpunkt des *m*-Chlor-*p*-acettoluids sind keineswegs in Uebereinstimmung mit einander; ich kann keine von beiden Angaben bestätigen. Es fanden:

Wroblewsky	Lellmann und Klotz	Erdmann
98°	114—115°	111—112°

(corr.) als wasserhelles, aber an Luft und Licht sich leicht etwas färbendes Oel über, welches beim Abkühlen in glänzenden, schnee-weissen Blättchen erstarrt. Die so gereinigte Base schmilzt bei etwa 7°; es wird aber vielleicht möglich sein, durch Ausfrieren bei Winterkälte ein noch etwas höher schmelzendes Product zu erhalten.

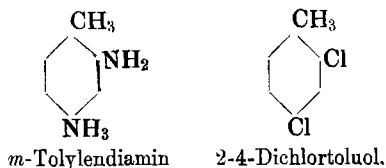
Halle a/S., den 14. August 1891.

448. Hugo Erdmann: Darstellung von 2-4-Dichlortoluol und von 3-4-Dichlortoluol.

(Eingegangen am 15. August.)



Das 2-4-Dichlortoluol ist von Lellmann und Klotz¹⁾ auf sehr umständlichem Wege hergestellt worden. Seit Sandmeyer seine vorzügliche Methode²⁾ auch auf Diamine angewandt hatte³⁾, lag es aber sehr nahe, das *m*-Tolylendiamin, welches im grossen Maassstabe für die Farbenindustrie fabricirt wird, als Ausgangsmaterial für Darstellung von 2-4-Dichlortoluol zu benutzen:



Ein ganz quantitativer Verlauf der Reaction war freilich nicht zu erwarten, da *m*-Tolylendiamin nicht diazotirbar ist und man daher zu der weniger empfehlenswerthen Modification der Sandmeyer'schen Methode greifen muss⁴⁾. Aber etwa die Hälfte der theoretischen Ausbeute an Dichlortoluol lässt sich in der That erhalten. Wenn man bedenkt, wie ausserordentlich empfindlich die Diamine gegen

¹⁾ Ann. Chem. 231, 314.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1633.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2652.

⁴⁾ Sandmeyer, diese Berichte XXIII, 1881.