

**353. C. Haeussermann und C. Beck: Ueber die Einwirkung von Chlor auf *o*-Nitrotoluol bei Gegenwart von Schwefel.**

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Wie Béhal und Auger<sup>1)</sup> gezeigt haben, geht die Chlorirung der Essigsäure bei Gegenwart von Schwefel resp. Chlorschwefel mit überraschender Leichtigkeit vor sich.

Um zu untersuchen, in welcher Richtung sich die chlorübertragende Wirkung dieser Körper bei fett-aromatischen Verbindungen geltend macht, unterwarfen wir das *o*-Nitrotoluol, dessen Verhalten zu Chlor bei Ausschluss dritter Körper schon von Wachen-dorff<sup>2)</sup> studirt worden ist, der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und Schwefel.

Wir verfahren dabei in der Art, dass wir in mit der Hälfte seines Gewichts an Schwefel versetztes, reines *o*-Nitrotoluol bei einer Temperatur von 120–130° einen Strom von sorgfältig getrocknetem Chlorgas einleiteten. Hierbei entwich ein Gemenge von Chlorwasserstoff mit nicht in Reaction getretenem Chlor und Chlorschwefel, welch letzterer neben mitgerissenem Nitrotoluol durch ein Kühlrohr zurückgehalten wurde. Sobald in dem austretenden Gasgemenge keine nennenswerthen Quantitäten von Salzsäure mehr nachgewiesen werden konnten, — was bei Anwendung von 100 g Nitrotoluol nach ca. 10 Stunden der Fall war — wurde die Operation unterbrochen und das Reactionsproduct behufs Zerstörung des darin enthaltenen Chlorschwefels mit Wasser behandelt. Durch Einleiten von Wasserdampf wurden dann aus der von ausgeschiedenem Schwefel stark getrübtten Flüssigkeit die flüchtigen Producte übergetrieben und die ölführenden Destillate in zwei getrennten Partien aufgefangen. Nach der Abscheidung des Wassers von den öligen Producten ergab sich, dass der zuerst übergegangene Theil im Wesentlichen aus unverändertem Nitrokohlenwasserstoff bestand; der schwerer flüchtige Theil schied nach mehrtägigem Stehen bei niedriger Temperatur gut ausgebildete rhombische Krystalle (ca. 15 pCt. vom Gewicht des angewandten Nitrotoluols) ab, welche sich nach dem Abpressen des anhängenden Oels und Umkrystallisiren aus Alkohol als reines, bei 47° schmelzendes *o*-Nitrobenzylchlorid erwiesen.

Behufs weiterer Charakterisirung wurde dieses Chlorid durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von Calciumcarbonat in den bei 74° schmelzenden *o*-Nitrobenzylalkohol und letzterer durch Behandeln mit

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. de Paris, 594, s. auch Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden f. organ.-chem. Lab. S. 44.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1101, s. auch Greiff, diese Berichte XIII, 288.

wenig Chromsäuregemisch in den Aldehyd, mit einem Ueberschuss dagegen in die bei 147° schmelzende *o*-Nitrobenzoësäure übergeführt.

Andere mit Wasserdampf flüchtige Producte entstehen unter den angegebenen Bedingungen nicht; dagegen scheidet sich auch bei Anwendung starker Kälte nicht die gesammte Menge des gebildeten *o*-Nitrobenzylchlorids aus dem Destillat aus.

Behufs Ermittlung des Gehalts des *o*-Nitrotoluols an gelöstem Chlorid bedienten wir uns nach verschiedenen vergeblichen Versuchen zur Trennung der beiden Körper der von Gabriel<sup>1)</sup> entdeckten schwer löslichen Phtalimidverbindung des *o*-Nitrobenzylchlorids, welche beim längeren Kochen einer alkoholischen Lösung des Chlorids mit Phtalimidkalium entsteht. Da *o*-Nitrotoluol unter denselben Verhältnissen nicht verändert wird, liess sich auf diesem Wege feststellen, dass ca. 30 pCt. des in Arbeit genommenen Nitrokohlenwasserstoffs in das entsprechende Chlorid übergeführt worden waren. Für die Einleitung der Reaction genügen schon geringe Mengen von Schwefel; doch liess sich weder durch Anwendung von mehr Schwefel noch durch sonstige Abänderungen der Versuchsbedingungen eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute erzielen. Schwefelmono- und dichlorid wirken für sich nur im geschlossenen Rohr chlorirend; bei Temperaturen über 140° entsteht neben *o*-Nitrobenzylchlorid eine schwefelhaltende, leicht krystallisirende Substanz, deren Studium jedoch ausserhalb des Rahmens unserer Arbeit liegt.

Stuttgart, im Juli 1892.

Chem. technolog. Lab. d. techn. Hochschule.

### 354. M. Conrad: Ueber die sogenannte Isarabinsäure.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die vor einiger Zeit von M. Ballo veröffentlichte Abhandlung<sup>2)</sup> über die Reduction der Weinsäure enthält eine höchst auffallende und unwahrscheinliche Ansicht über das durch Einwirkung von Eisenvitriol auf Weinsäure entstehende Product — die sogenannte Isarabinsäure, so dass ich es der Mühe werth hielt, diese Arbeit zu wiederholen. Die hierbei erzielten Resultate führten mich zu derselben Anschauung, die inzwischen auch von Hrn. Scheibler<sup>3)</sup> geäussert wurde, dass

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2227.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 750.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXV, 1964.