

und besonders wenig löslich in der Kälte sind diejenigen der Basen 8 und 9. Das Derivat der Base 6 verhält sich, was die Löslichkeit anbelangt, wie sein correspondirendes Nitroderivat.

Dies wären die Beobachtungen, welche wir bei den vergleichenden Studien der in Frage kommenden Farbstoffe Gelegenheit hatten zu machen.

Wir wollen nicht schliessen, ohne Hrn. Dr. Keller, welcher uns bei dieser Arbeit geholfen hat, wie auch den Höchster Farbwerken, welche in zuvorkommender Weise die Mehrzahl der nöthigen Producte lieferten und die Ausfärbungen besorgten, unseren Dank auszusprechen.

406. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux: Ueber die Chlorirung des *m*-Acettoluids.

(Eingegangen am 7. August.)

Durch Chlorirung des *m*-Acettoluids mittels Natriumchlorat und Salzsäure erhielten wir, je nach den angewandten Verhältnissen der Chlorirungsmittel, ein Mono-, ein Di- oder ein Tri-Chlorderivat.

Das Monochlor-*m*-acettoluid, welches, wie weiter unten zu ersehen ist, der Formel $C_6H_3(CH_3)(Cl)(NH.C_2H_3O)$ (1:2:5) entspricht, wird auf folgende Weise erhalten:

Man löst 18 g *m*-Acettoluid in 60 ccm Eisessig. Zu dieser Lösung fügt man in kleinen Portionen 17 ccm reine Salzsäure; dann setzt man zu der kalt gewordenen Mischung eine Lösung von 5.2 g Natriumchlorat in 20 ccm Wasser und zwar so, dass die Temperatur 20° nicht übersteigt. Das Ganze lässt man nun 15—20 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und versetzt alsdann das Reactionsproduct mit Wasser. Hierbei scheidet sich das Monochlor-*m*-acettoluid als ein braunes Oel ab; dieses wird vom Wasser getrennt und dann in Aether aufgenommen; nach dem Verdunsten des Aethers wird der Rückstand direct verseift, durch Erhitzen mit Salzsäure auf dem Wasserbade.

Das Product löst sich rasch und setzt sich dann als Chlorhydrat der Base krystallinisch ab. Die Lösung des Chlorhydrats wird durch Zusatz von Natronlauge schwach alkalisch gemacht und dann destillirt. Man erhält auf diese Weise eine feste Base, welche, aus Lignoïn umkrystallisirt, bei 83° schmilzt und deren Acetylderivat einen Schmelzpunkt von 89° zeigt. Die Eigenschaften der erhaltenen Base stimmen vollkommen mit denen des *o*-Chlor-*m*-toluidins überein, wie sie zuerst von Wróblewski¹⁾, dann von Goldschmidt und Hönig²⁾

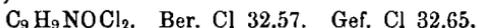
¹⁾ Ann. d. Chem. 168, 206.

²⁾ Diese Berichte 19, 2443; 20, 200.

angegeben worden sind. Die Constitution dieser Verbindung ist ebenfalls sicher begründet.

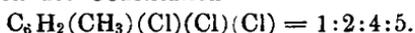
Das Dichlor-*m*-acettoluid wurde auf analoge Weise wie das Monochlorderivat erhalten.

Für die gleiche Menge *m*-Acettoluid wurden 35 ccm Salzsäure und 12 g Natriumchlorat angewandt; die Temperatur wurde während des Eintragens des Chlorats bei 10–20° gehalten. Nach 15–20-stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur scheidet sich aus dem Reactionsproduct eine krystallinische Masse aus, deren vollständige Ausscheidung durch Hinzufügen von Wasser erreicht wird. Das Dichloracettoluid bildet, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, schöne, weisse Nadeln, welche bei 156° schmelzen.

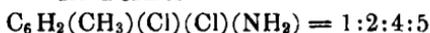


Dieses Derivat wurde verseift durch 2-stündiges Erhitzen mit Salzsäure auf dem Wasserbade. Alsdann wurde das Verseifungsproduct schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdampf überdestillirt. Auf diese Weise ist eine Base erhalten worden, welche, aus Ligroin umkrystallisirt, bei 85° schmilzt und deren — zur Controlle der Reinheit — wieder dargestelltes Acetylproduct den Schmp. 156° zeigt, also denselben wie das oben angeführte Derivat.

Um die Constitution dieser neuen Base festzustellen, haben wir sie nach der Sandmeyer'schen Reaction in Trichlortoluol umgewandelt. Wir erhielten ein Product, das in weissen Nadeln krystallisirte und bei 82° schmolz. Diese Eigenschaften stimmen genau überein mit denen des von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ beschriebenen Trichlortoluols von der Constitution

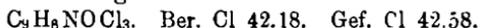


Hieraus folgt, dass dem neuen Dichlortoluidin — wie übrigens zu erwarten war — die Formel



zukommt. Sein Chlorhydrat ist ziemlich schwer löslich.

Endlich erhielten wir durch Anwendung von noch grösseren Mengen Natriumchlorat und Salzsäure — z. B. 24 g des Ersteren und 80 ccm der Letzteren — ein Trichloracettoluid, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 181° schmolz und bei der Analyse folgendes Resultat gab:



Wir möchten nicht schliessen, ohne Hrn. Dr. F. Keller für seine Hülfe in diesen Untersuchungen unseren Dank auszusprechen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 146, 317.