

407. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux:
Ueber Nitrirung des *m*-Chlortoluols.

(Eingegangen am 7. August.)

Wir erhielten durch Nitriren des *m*-Chlortoluols zwei Mononitroderivate und ein Dinitroderivat, deren Constitution wir bestimmten.

Es sind dies:

das *m*-Chlor-*p*-Nitrotoluol,

das *m*-Chlor-*o*-Nitrotoluol

— diese beiden haben wir als Nitroderivate nicht von einander getrennt — und

das *m*-Chlor-*o*,*p*-dinitrotoluol.

Das Ausgangsproduct, das *m*-Chlortoluol, wurde auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt, d. h. durch Ersatz der Amidogruppe im *m*-Toluidin durch Chlor nach der Sandmeyer'schen Reaction.

Das *m*-Toluidin wurde uns in der zuvorkommendsten Weise von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellt.

Mononitroderivate.

Setzt man vorsichtig zu 10 g *m*-Chlortoluol — unter Kühlung und gutem Durchrühren — 12 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 und lässt hierauf das Ganze während 24—30 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich ein Gemenge von Mononitroderivaten, welche sich nach Zusatz von Wasser als gelbliches Oel abscheiden.

Dieses Oel wird abgetrennt, ausgewaschen und mit Wasserdampf destillirt.

Das auf diese Weise erhaltene Nitrirungsproduct lieferte bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure eine Base, deren directer Schmelzpunkt sowohl, wie derjenige ihres Acetylderivates sie als ein Gemenge charakterisirten.

Zum Zwecke einer Trennung acetylirten wir das ganze Reactionsproduct und krystallisirten alsdann die Acetylderivate aus Alkohol und aus Ligroïn um. Wir konnten auf diese Weise eine etwas weniger lösliche Verbindung isoliren; dieselbe schmolz scharf bei 114—115° und krystallisirte in schönen, weissen Nadeln. Das etwas leichter lösliche Derivat wurde zuerst aus Alkohol, dann aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt. Es setzte sich aus letzterem Lösungsmittel in kleinen, warzenförmigen Krystallen ab, welche bei 140° schmolzen.

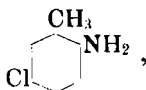
Das erstgenannte Derivat entspricht dem *m*-Chlor-*p*-toluidin vom Schmp. 7° und ist schon von Wróblewsky¹⁾ und von

¹⁾ Ann. d. Chem. 168, 196.

Lellmann und Klotz¹⁾ beschrieben worden. Genannte Autoren stellten es durch Chloriren des *p*-Acettoluids und nachträgliche Verseifung dar. Wir selbst erhielten das *m*-Chlor-*p*-acettoluid auch noch auf folgende Weise:

Man löst 22.5 g *p*-Acettoluid in 75 ccm Eisessig, setzt 35 ccm Salzsäure hinzu und lässt in das mit Eisessig gekühlte Gemisch tropfenweise eine Lösung von 10 g Natriumchlorat in 45 ccm Wasser zufließen. Hierauf lässt man 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, fällt alsdann mit Wasser, filtrirt und krystallisirt aus verdünntem Alkohol (5 Theile Wasser auf 1 Theil Alkohol).

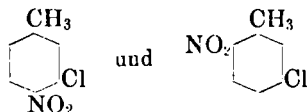
Das zweite Acetylderivat (Schmp. 140°) entspricht dem *m*-Chlor-*o*-toluidin,



vom Schmp. 29—30°.

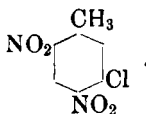
Diese Verbindung ist ebenfalls schon von Lellmann und Klotz (loc. cit.), wie auch von anderen Autoren beschrieben worden.

Bei der Nitrirung des *m*-Chlortoluols unter den oben genannten Bedingungen bilden sich also die folgenden zwei Derivate:



Setzt man zu dem Gemische dieser beiden Verbindungen von neuem Salpetersäure, so scheint keine weitere Nitrirung einzutreten. Erst bei Gegenwart von Schwefelsäure bildet sich ein *m*-Chlor-dinitroderivat.

Diese Verbindung ist identisch mit derjenigen, welche beim directen Nitriren des *m*-Chlortoluols mittels Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten wird. Daraus folgt, dass dem oben in Frage stehenden *m*-Chlor-dinitroderivat folgende Constitutionsformel zukommt:



Die directe Nitrirung wird folgendermaassen ausgeführt: unter gutem Rühren setzt man zu 13 g *m*-Chlortoluol ein erkaltetes Gemisch von 40 g concentrirter Schwefelsäure und 26 g Salpetersäure (spec.

¹⁾ Ann. d. Chem. 231, 311.

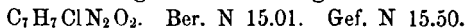
Gewicht 1.52) und überlässt das Ganze während 12—18 Stdn. bei Zimmertemperatur sich selbst.

Nach dieser Zeit beginnt die Ausscheidung einer gelblichen, krystallinischen Masse, welche durch Zusatz von Wasser vollständig ausgefällt wird. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisirt.

Das auf diese Weise erhaltene Chlor-dinitro-toluol bildet schöne, schwach gelblich gefärbte Nadeln, welche bei 91° schmelzen. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Ausbeute beträgt 95.8 pCt. der Theorie.

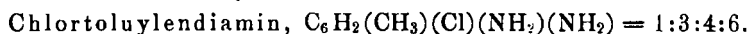


Von diesem Derivat ausgehend, erhielten wir durch partielle Reduction ein Chlornitroaminotoluol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)$, das aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in gelben Blättchen krystallisirt und den Schmp. 120° besitzt. Die partielle Reduction wurde erreicht durch Einleiten von schwefliger Säure in die alkoholische, mit Ammoniak alkalisch gemachte Lösung des Chlornitroderivates.



Das Acetylderivat des Chlornitroaminotoluols bildet, nach vorausgegangener Reinigung mittels kochendem Wasser, ein weisses, krystallinisches Pulver, welches bei 262° schmilzt.

Durch vollständige Reduction mit Hülfe von Zinn und Salzsäure erhielten wir das entsprechende



Dieser Körper krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in weissen Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind und bei 123° schmelzen. Mit Natriumnitrit giebt er die charakteristische Reaction der *m*-Diamine.

Das Monoacetylderivat des Chlorotoluyldiamins (1:3:4:6) — dargestellt mittels Eisessig — bildet ein weisses, krystallinisches Pulver und schmilzt gegen 170° .

Das Diacetylderivat — dargestellt mit Hülfe von Essigsäureanhydrid — ist ebenfalls ein weisses, krystallinisches Pulver, welches aber erst über 250° schmilzt.

Nach der Constitution zu schliessen, dürfte das Chlordinitro-toluol, 1:3:4:6, sich ähnlich verhalten, wie das Chlordinitrobenzol, $(\text{Cl})(\text{NO}_2)(\text{NO}_2) = 1:2:4$, und in Folge dessen Condensationsproducte bilden. Wir haben bis jetzt nur die Condensationsproducte mit *a*-Naphthylamin und *p*-Amidophenol untersucht.

Durch Erhitzen einer Lösung von 2.2 g Chlor-dinitro-toluol, 1.5 g *a*-Naphthylamin und 2 g Natriumacetat am aufsteigenden Kühler erhielten wir statt eines Condensationsproductes nur ein Additionsproduct. Dieses krystallisirt in hübschen, orange gefärbten Nadeln vom Schmp. 98° .

Der so erhaltene Körper enthielt Chlor und liess sich leicht und schon in der Kälte von Salzsäure zersetzen. Eine Analyse ergab das untenstehende, mit der Theorie gut übereinstimmende Resultat. Im Ferneren charakterisirten ihn ebenfalls noch sein niedriger Schmelzpunkt, sowie seine leichte Zersetzbarkeit als ein Additionsproduct.

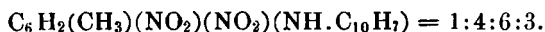


Erhitzt man obengenannte Mischung statt am aufsteigenden Kühler im geschlossenen Robr während 6 Stunden auf 160° , so erhält man ein Condensationsproduct, welches aus etwas verdünntem Aceton in metallisch glänzenden, bräunlichen Nadeln krystallisirt und bei 182° schmilzt.

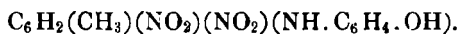
Diese Verbindung enthielt kein Chlor und ihre Analyse ergab folgendes Resultat:



Sie entspricht also dem Dinitrotolyl-naphtylamin,



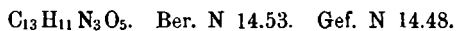
Durch Erhitzen des Chlordinitrotoluols mit *p*-Amidophenol am aufsteigenden Kühler unter den oben angegebenen Bedingungen erhielten wir sofort ein Condensationsproduct, das Dinitrooxytolylphenylamin,



Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen, rothen Krystallen, welche grosse Aehnlichkeit mit denjenigen der Chromsäure besitzen und bei $194\text{--}195^\circ$ schmelzen.

Erhitzt man das Dinitrooxytolylphenylamin mit Natriumsulfid und Schwefel, analog wie bei der Darstellung des Immedialschwarzes, so wird ebenfalls ein schwarzer Farbstoff erhalten, welcher, wie uns schien, eine etwas bläulichere Nuance besitzt, als das Immedialschwarz.

Analyse des Dinitrooxytolylphenylamins:



Wir schliessen, indem wir Hrn. Dr. Keller für seine Mitarbeit unseren besten Dank ausdrücken.