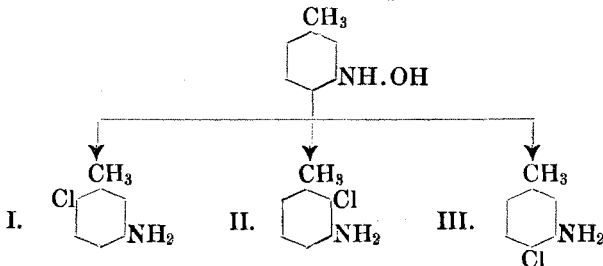


612. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf *m*-Tolyhydroxylamin.

(Eingegangen am 23. October 1902.)

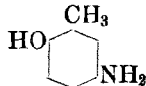
Die Untersuchungen über die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Arylhydroxylamine, welche seit dem Jahre 1895 von meinen Schülern und mir ausgeführt sind und deren Resultate schon längere Zeit in einer Reihe von Dissertationen¹⁾ vorliegen, sollen später im Zusammenhang mitgetheilt werden. Ein Kapitel aus diesem Gebiet mache ich indess schon jetzt zum Gegenstand einer besonderen Veröffentlichung, weil die Bearbeitung desselben erhebliche Irrthümer in älteren Literaturangaben aufgedeckt hat²⁾, deren Richtigstellung nicht länger hinausgeschoben werden soll.

Concentrirte, unter 0° gesättigte Salzsäure, längere Zeit bei niedriger Temperatur auf *m*-Tolyhydroxylamin einwirkend, verwandelt dasselbe in ein Gemisch dreier stellungsisomerer Monochlortoluidine:



Vermuthlich sind dieselben als Umlagerungsproducte zunächst entstehenden Exochlor-*m*-Toluidins, $\text{C}_6\text{H}_9\text{NHCl}$, zu betrachten³⁾, dessen Isolirung allerdings trotz mancher darauf gerichteter Versuche nicht gelungen ist.

Ausser diesen drei Basen entsteht aus *m*-Tolyhydroxylamin und Salzsäure noch *m*-Azoxytoluol, wahrscheinlich *m*-Toluidin, und ferner, indem der Chlorwasserstoff lediglich als Säure (mit seinen Wasserstoffionen) wirkt, 3-Amino-6-Kresol⁴⁾



¹⁾ Blaskopf 1895, L'Orsa 1896, Stiegelmann 1896, Feilman 1898, Ter-Sarkissjanz 1899, Marie Baum 1899, Dewas 1900, de Werra 1902.

²⁾ s. die nachfolgende Mittheilung.

³⁾ Diese Berichte 23, 251 [1895].

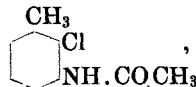
⁴⁾ Hier und im Folgenden sind die Bezeichnungen so gewählt, dass die Methylgruppe in 1 angenommen wird.

das auch — und zwar in reichlicherer Menge — bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf *m*-Tolylhydroxylamin erzeugt wird¹⁾.

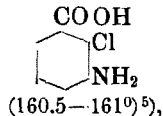
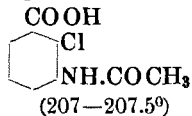
Von den drei Monochlortoluidinen entsteht I weitaus überwiegend; II und III treten so sehr zurück, dass ihre Constitution bei kleinerem Versuchsmaassstab vermuthlich kaum hätte aufgeklärt werden können. Das Chloratom tritt demnach zur Hauptsache in Parastellung zur stickstoffhaltigen Seitenkette, die beiden Orthostellungen werden nur in untergeordnetem Betrage aufgesucht. Die Constitution der drei Chlortoluidine ergibt sich aus folgenden Thatsachen:

I liess sich sowohl als solches wie in Form verschiedener Derivate mit dem bei 83° schmelzenden 6-Chlor-3-Toluidin von H. Goldschmidt und Hönig²⁾ und ebenso mit einer von Reverdin-Crépieux aus *m*-Toluidin dargestellten Base³⁾ gleichen Schmelzpunkts direct identificiren. Die Natur des Goldschmidt-Hönig'schen Chlortoluidins ergibt sich eindeutig aus der Synthese. Näheres darüber findet man in der folgenden Mittheilung.

II wurde in Form der Acetylverbindung mit dem bei »132°« schmelzenden³⁾ Acetylchlortoluidin von Wynne und Greeves⁴⁾,



über dessen Constitution auf Grund der Darstellungsmethode kein Zweifel bestehen kann, unmittelbar verglichen und übereinstimmend befunden. Dasselbe gilt für die durch Oxydation des Wynne'schen und des unserigen Präparats erhaltenen Chloracetaminobenzoësäuren und deren Verseifungsproducte, die Chloraminobenzoësäuren:



deren Constitution in der folgenden Mittheilung eingehend erörtert wird.

1) Vergl. die Dissertation von Ter-Sarkissjanz, Zürich 1899 und diese Berichte 33, 3601 [1900].

2) Diese Berichte 20, 200 [1887]. 3) Diese Berichte 33, 2503 [1900].

3) Sämmtliche Schmelzpunkte beziehen sich, wenn nichts Anderes bemerkt ist, auf abgekürzte Thermometer. Kleine Abweichungen von den Beobachtungen anderer Forscher beruhen wahrscheinlich darauf, dass deren Thermometerangaben uncorrectirt sind.

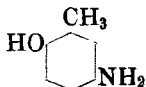
4) Diese Berichte 29, Ref. 863 [1896].

5) Nach Abschluss unserer Untersuchung erschien eine Arbeit von Holleman (Rec. des trav. chim. des Pays-Bas) T. 21, S. 56 [1902], in welcher dieselbe Säure, erhalten durch Nitrirung von *o*-Chlorbenzoësäure und nachfolgende Reduction, beschrieben wird. Holleman gelangt zur gleichen Structurformel wie wir. Der von ihm angegebene Schmp. 158° dürfte uncorrectirt sein.

Farbe auf. Nach siebentägigem Stehen im Eisschrank wurde der aus einem dicken Krystallbrei bestehende Gefässinhalt mit Wasser verdünnt und dann drei Mal erschöpfend ausgeäthert: zunächst wie er war, dann nach Zusatz überschüssigen Aetznatrons und schliesslich in carbalkalischem Zustand; die betreffenden Extracte seien als I, II und III bezeichnet. Das Alkalisiren und Ausäthern ist sehr rasch und unter möglichstem Luftabschluss auszuführen, damit die Oxydation des Aminokresols verhindert wird.

I hinterliess 0.2 g eines braunen, in Petroläther ganz leicht löslichen Oeles, welches aus letzterem Lösungsmittel beim Eindunsten in langen, strohgelben Nadeln krystallisirte. Dieselben wurden an dem constant bei 37° liegenden Schmelzpunkt und an allen übrigen Eigenschaften als *m-Azoxytoluol* erkannt.

Der Rückstand von III — 0.3 g unreines, theilweise verharztes Aminokresol — nimmt, aus ganz verdünnter, heisser, schwefliger Säure unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, die Form weisser, feiner, an den Enden zugespitzter Nadeln an, welche sich sowohl in Aetzlaugen wie Mineralsäuren glatt lösen, bei 172—173° (uncorr.) constant schmelzen, beim Erwärmen mit Eisenchlorid den intensiven Geruch des Toluchinons entwickeln und, mit α -Naphtol und lufthaltiger Natronlauge geschüttelt, tief blau werden (Indophenolblau). Durch diese Eigenschaften sind die Krystalle hinreichend als das von Noelting und Kohn¹⁾ beschriebene *3-Amino-6-Kresol*,



gekennzeichnet.

II enthielt die Basen (0.8 g) und gab sie an einen Dampfstrom als farbloses, grösstentheils zu spröden Nadeln des 6-Chlor-3-Toluidins erstarrendes Oel ab. Da dieses metbylirte Parachloranilin noch von geringen Mengen anderer Basen begleitet schien, so entschlossen wir uns, um die Natur der Letzteren zu ergründen, den Versuch (ohne Rücksichtnahme auf das Azoxytoluol und das Aminokresol) in sehr grossem Maassstabe zu wiederholen²⁾:

410 g *m*-Tolylhydroxylamin — auf 6 Ansätze vertheilt — wurden in oben angegebener Weise mit 3280 ccm Salzsäure in Reaction gebracht und die nach vierwöchentlichem Stehen abgeschiedenen Krystalle A (438 g) abgesaugt und mit etwas rauchender Salzsäure nachgewaschen (Filtrat F). Nachdem sie zur Entfernung etwa beige-

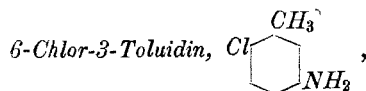
¹⁾ Diese Berichte 17, 365 [1884].

²⁾ Benutzt man verdünnte Salzsäure, so entstehen (wie beim Phenyl- und anderen Aryl-Hydroxylaminen) viel blauviolette Farbstoffe.

menngen Azoxytoluols mit Aether gewaschen waren, wurden sie mit Natronlauge verrieben und so lange der Dampfdestillation unterworfen, bis das klare Condensat sich als reines Wasser erwies. Das reichlich übergehende Oel erstarrte vollständig zu weissen Krystallen von fast reinem 6-Chlor-3-Toluidin; das Filtrat gab an Aether weitere geringe Mengen desselben ab.

Das auf dem Wasserbade bis auf die Hälfte seines Volumens eingedampfte Filtrat F scbied beim Erkalten Krystalle B aus, die in gleicher Weise wie A behandelt wurden. Durch abgestufte Dampfdestillation liessen sich die Basen in einen zuerst übergehenden, öligen Theil (B' = 50 g) und einen festen zerlegen; Letzterer zeigte annähernd den Schmelzpunkt des 6-Chlor-3-Toluidins und wurde mit diesem vereinigt.

Die Mutterlauge von B, zunächst zur Entfernung allfällig vorhandenen Azoxytoluols ausgeäthert, ergab — nach dem Alkalisiren der Dampfdestillation unterworfen — ein bräunliches Oel C (44.5 g), welches gemeinsam mit B' zur Verarbeitung kam.



(rein erhalten etwa 250 g¹⁾) erscheint aus erkaltendem Ligroin in farblosen, langen, bei 83.5—84.1° (Bad 75°) schmelzenden²⁾ Nadeln, welche sich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol sehr leicht, schwer in kaltem Ligroin und wenig in kaltem Wasser lösen. Ein Tropfen Nitritlösung färbt die in concentrirter Schwefelsäure aufgenommene Base dunkel violetroth, ein Tropfen verdünnter Salpetersäure im ersten Moment violet, gleich darauf schmutzig dunkelbraun³⁾.

0.1345 g Sbst.: 0.1315 g AgCl, 0.033 g Cl. — 0.1522 g Sbst.: 0.3318 g CO₂, 0.0806 g H₂O.

C₇H₈NCl. Ber. Cl 25.09, C 59.36, H 5.65.

Gef. » 24.18, » 59.45, » 5.88.

Das Chlorhydrat, Nitrat und besonders das Sulfat sind in kaltem Wasser, zumal bei Gegenwart eines Ueberschusses der betreffenden Säure, schwer löslich. Ersteres krystallisirt in glänzenden, weissen Nadeln, aus deren wässriger Lösung sich das Nitrat und Sulfat auf Zusatz von salpetersauren bezw. schwefelsauren Salzen in glänzenden Krystallflocken abscheiden. Das Nitrat krystallisirt aus langsam er-

¹⁾ einschliesslich der aus den Oelen B' und C isolirten Antheile (s. später).

²⁾ Sämmtliche Schmelzpunkte sind, wenn nichts anderes bemerkt ist, mit abgekürzten Thermometern bestimmt, also keiner Correctur bedürftig.

³⁾ vgl. den Anhang.

kaltendem Wasser in dünnen, unregelmässig begrenzten, atlasglänzenden Tafeln, das (besonders schwer lösliche) Sulfat in glänzenden Nadeln.

6-Chlor-3-Acettoluid, $C_6H_3Cl(CH_3).NH.CO.CH_3$.

Die Lösung von 5 g Chlortoluidin in einer Mischung von 2.5 g Eisessig und 2.5 g Essigsäureanhydrid erstarrt, nachdem sie eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht ist, beim Eingiessen in Wasser zu Krystallen, welche, einmal aus siedendem Ligroin umgelöst, analysenrein sind (4.9 g).

Farblose, feine, bei $91.2-91.7^\circ$ (Bad 80°) schmelzende Nadeln, in Alkohol, Aceton und heissem Ligroin leicht, in kaltem Ligroin ziemlich schwer löslich; aus letzterem Medium gut umzukrystallisiren. Kochendes Wasser löst schwer, kaltes ausserordentlich schwer.

Phenyl-6-Chlor-1-tolyl-3-Thioharnstoff,
 $C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_3.Cl.CH_3$,

entsteht in fast quantitativer Ausbeute, wenn man die ätherische Lösung von 0.5 g Chlortoluidin und 0.5 g Phenylsenfölsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Rohproduct ist fast rein (Schmp. 130°).

Farblose, büschelförmig angeordnete, glänzende Nadeln vom Schmp. $132.5-133^\circ$ (Bad 122°); leicht in Alkohol, Aether Aceton und Chloroform, sehr wenig in Petroläther löslich. Gut aus Benzol oder wenig heissem Alkohol umkrystallisirbar.

0.1900 g Sbst.: 0.1564 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{13}N_2S.Cl$. Ber. S 11.59. Gef. S 11.32.

Das 6-Chlor-3-Toluidin ist, wie in der folgenden Mittheilung nachgewiesen wird, mit der von H. Goldschmidt und Hönig¹⁾ aus 5-Nitro-2-Toluidin (Schmp. $127-128^\circ$) dargestellten Base identisch²⁾. Da die Angaben Goldschmidt's bezüglich des obigen Thioharnstoffes sehr erheblich von den unsrigen abweichen³⁾, haben wir — um die Identität der beiden, auf verschiedenen Wegen erhaltenen Basen über jeden Zweifel festzustellen — unser Chloracettoluid in die Chloracetamino- und Chloramino-Benzoesäure übergeführt, um diese Körper mit den entsprechenden, aus Goldschmidt's 6-Chlor-3-Toluidin von uns hergestellten Säuren²⁾ vergleichen zu können.

¹⁾ Diese Berichte 20, 200 [1887] und Wroblewski, Ann. d. Chem. 168, 200.

²⁾ s. die folgende Mittheilung.

³⁾ Der Schmelzpunkt des Acetylderivates ist von Goldschmidt und Hönig nur um $2-2\frac{1}{2}^\circ$ zu niedrig angegeben, nämlich zu 89° .

6-Chlor-3-Acetaminobenzoësäure, C₆H₃Cl(CO₂H).NH.COCH₃.

5 g Chloracetyluid (Schmp. 91.2—91.7°) wurden, in einer Lösung von 11 g Bittersalz in 500 ccm Wasser befindlich, mit 10 g feingepulvertem Kaliumpermanganat oxydirt, welche der andauernd auf 80—85° gehaltenen Lösung auf einmal hinzugefügt wurden. Sorgt man durch andauerndes Umrühren für gründliche Durchmischung, so sind nach 2½—3 Stunden auf der Oberfläche der Flüssigkeit keine Oeltröpfchen mehr bemerkbar. Man zerstört alsdann das noch unverbrauchte Oxydationsmittel durch wenig Alkohol, saugt die mit etwas Soda alkalisirte heisse Lösung ab, kocht den Braunstein einige Male mit Wasser aus, engt die vereinigten Filtrate auf dem Dampfbade stark ein und säuert mit Schwefelsäure an; nach kurzer Zeit scheiden sich glänzende, farblose Nadeln der in der Ueberschrift bezeichneten Säure aus, welche nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt (4.5 g) und bis zur Schmelzpunktconstanz aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden.

Die gechlorte Acetaminobenzoësäure schmilzt bei 215—215.5° (Bad 195°); sie löst sich in Chloroform, Benzol, Cumol schwer, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aceton und sehr wenig in Petroläther auf. Zur Krystallisation eignet sich heisses Wasser oder ein Gemisch von Aceton und Cumol.

0.2133 g Sbst.: 0.1442 g AgCl.

C₉H₈NO₃Cl. Ber. Cl 16.63. Gef. Cl 16.74.

6-Chlor-3-Aminobenzoësäure, C₆H₃Cl(CO₂H).NH₂.

3 g der eben beschriebenen Säure zeigten sich nach dreistündigem Erhitzen mit 11 ccm concentrirter Salzsäure auf 150—160° völlig verseift; der erkaltete Rohrinhalt war mit langen Nadeln der salzsauren Chloraminobenzoësäure erfüllt (2.5 g). Nachdem dieselben auf einem Hartfilter abgesaugt, mit möglichst wenig Wasser aufgenommen und mit gesättigter Kaliumacetatlösung versetzt waren, krystallisirte die freie Chloraminobenzoësäure nach kurzem Stehen in fast reinem Zustande aus. Der in Lösung verbliebene Antheil schied sich auf Zusatz von Kupferacetat als dunkelgrünes Kupfersalz ab. Als solches wurde auch der Rest der Säure niedergeschlagen, der sich im salzsauren Filtrat jener 2.5 g befand; zur Entfernung der reichlichen Mengen Chlorwasserstoff wurde die Lösung zunächst zur Trockne eingedampft und dann erst der Rückstand in concentrirt-wässriger Lösung, mit Kalium- und Kupfer-Acetat gefällt. Das Kupfersalz wurde in wässriger Suspension in der Hitze mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Schwefelkupferfiltrat bis zur reichlichen Krystallisation concentrirt.

Die 6-Chlor-3-Aminobenzoësäure, von welcher im Ganzen fast 2 g in reinem Zustand erhalten wurden, bildet farblose, lange, seideglänzende

Nadeln oder aber Rhomboëder¹⁾ vom Schmp. 188—188.5° und löst sich in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich leicht, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol selbst bei Siedetemperatur und sehr wenig in Petroläther auf.

Etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, färbt sich die Säure (hauptsächlich an der Oberfläche) im Verlauf von 5—10 Minuten blau.

0.1812 g Sbst.: 0.1524 g AgCl.

$C_7H_6NO_2Cl$. Ber. Cl 20.69. Gef. Cl 20.79.

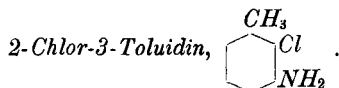
In der folgenden Mittheilung wird der Nachweis geführt, dass stets ein und dieselbe Chloraminobenzoësäure entsteht, gleichviel ob man von unserem Chlortoluidin oder dem von Goldschmidt und Hönig oder dem von Reverdin und Crépieux ausgeht. Die nach einer dieser Methoden dargestellte 6-Chlor-3-Aminobenzoësäure ist identisch mit der Säure vom Schmp. »185°«, welche Peter Griess aus *m*-Azidobenzoësäure und Salzsäure erhalten und welche er irrtümlicher Weise als 2-Chlor-3-Aminobenzoësäure beschrieben hat.

Die Dissociationsconstante der 6-Chlor-3-Aminobenzoësäure ist von Hrn. Prof. Holleman in Groningen bestimmt worden, welcher uns folgende Angaben freundlichst übermittelt hat:

ν	μ	100 k
64	21.82	0.0055
128	30.099	0.0066
256	49.44	0.0075
512	70.75	0.0084
1024	99.15	0.0091

$\mu_{\infty} = 378$.

Nimmt man für 100 k 0.0091, so entfernt sich dieser Werth noch beträchtlich von dem berechneten (Zeitschr. für physikal. Chem. 3, 418 und 5, 385), welcher 0.0264 ist. Für die isomere 2-Chlor-3-Aminosäure (Schmp. 160.5—161°) ist (Rec. trav. chim. Pays-Bas 21, 57) 100 k = 0.066 gefunden, welcher Werth also beträchtlich höher ist als der berechnete. Es bestätigt sich also auf's Neue, dass die vicinale Stellung der Gruppen oft grosse Abweichungen vom K-Werth gegenüber den berechneten verursacht. Merkwürdig ist, dass die Orthostellung von NH_2 zu Cl den K-Werth der *o*-Chlorbenzoësäure (0.132) weniger beeinflusst als die Parastellung.



Sowohl Oel B' wie Oel C wurden der abgestuften Dampfdestillation unterworfen und auf diese Weise von höher schmelzenden Antheilen befreit, welche sich in den letzten Condensaten ansammelten

¹⁾ vergl. die Dissert. von Ter-Sarkissjanz (Zürich 1899) S. 46.

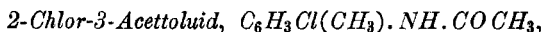
und rasch erstarrten. Der Schmelzpunkt derselben zeigte, dass sie fast reines 6-Chlor-3-Toluidin (10 g) waren. Das flüssig Bleibende, an der Pumpe abgesaugt und im Vacuum rectificirt, ergab folgende Fractionen:

	Badtemp.	Siedepunkt	Druck	Gewicht
Oel B'	B ₁ 136°	102—105°	14 mm	18 g
	B ₂ 140°	105—110°	14 »	17 »
	B ₃ 140°	110—113°	13 »	6 » (z. Th. erstarrend)
Oel C	C ₁ 140°	107°	17 mm	15 g
	C ₂ 140°	107—110°	16 »	12 »
	C ₃ 140°	110—113°	16 »	8 » (z. Th. erstarrend)

Die erstarrten Theile, auf der Strahlpumpe abgesaugt und auf Thon vollständig entölt, waren direct fast reines, einmal aus heissem Ligoïn umkrystallisirt ganz reines, 6-Chlor-3-Toluidin (Schmp. 83.5—84.1°).

Die Oele (B₁ + C₁), (B₂ + C₂), (B₃ + C₃) im Gesamtgewicht von 68 g wurden jedes für sich (also in drei Portionen) durch einstündiges Kochen mit der berechneten Menge Acetanhydrid acetylirt, dann in Wasser gegossen und das Erstarre abgeseugt; die flüssigen Parthien wurden nochmals mit der Hälfte ihres Gewichtes Essigsäureanhydrid erhitzt und im Uebrigen wie vorher behandelt.

Die festen Acetylverbindungen, auf der Saugpumpe filtrirt und auf Thon trocken gepresst, liessen sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol auf den constanten Schmelzpunkt von 133—134° (1.5° vorher beginnendes Sintern) bringen und stellten dann reines



dar. Die in der Benzolmutterlauge verbleibenden, sowie die flüssigen Antheile der Acetylungsproducte (zusammen als D bezeichnet) werden später abgehandelt.

2-Chlor-3-Acettoluid, von dem in analysenreinem Zustande im Ganzen 9.9 g vorlagen, bildet haarfeine, weisse, seidglänzende Nadeln, deren oben angegebener Schmelzpunkt auch nach der Krystallisation aus anderen Medien derselbe bleibt. Es ist in kaltem Wasser äusserst schwer, in heissem ziemlich schwer, in Aether bei Siedetemperatur ziemlich leicht, in der Kälte viel schwerer, in heissem Benzol sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht, ganz leicht in Alkohol und Aceton und sehr schwer in kaltem Ligoïn löslich.

0.1815 g Sbst.: 0.3908 g CO₂, 0.0883 g H₂O. — 0.1507 g Sbst.: 0.1184 g AgCl. — 0.1544 g Sbst.: 0.1204 g AgCl.

C₉H₁₀NOCl. Ber. C 58.85, H 5.44, Cl 19.35.

Gef. » 58.72, » 5.40, » 19.44, 19.23.

Unser Chloracettoluid vom Schmp. 133—134^o ist, wie in der folgenden Mittheilung näher auseinandergesetzt wird, identisch mit dem bei der Chlorirung¹⁾ von *m*-Acettoluid, zugleich mit 6-Chlor-3-Acettoluid, entstehendem und ferner identisch mit demjenigen von Wynne und Greaves²⁾, dessen Structur mit Sicherheit aus der Synthese hervorgeht. Um einen Widerspruch zwischen Wynne's und unseren Ergebnissen einerseits und denjenigen von Peter Griess andererseits zu lösen¹⁾, war es nöthig, das 2-Chlor-3-Acettoluid zur entsprechenden Carbonsäure zu oxydiren und diese zu entacetyliren.

2-Chlor-3-Acetaminobenzoësäure, C₆H₃Cl(CO₂H).NH.COCH₃.

0.5 g 2-Chlor-3-Acettoluid wurden in der beim Isomeren (siehe oben) angegebenen Weise oxydirt. Man trug das feingepulverte Kaliumpermanganat diesmal portionenweise in dem Maasse ein, als die vorhergehenden Antheile reducirt waren. Sobald die violette Farbe der Lösung auch nach halbstündigem Erwärmen nicht mehr verschwand (alsdann waren etwa 3 Stunden verstrichen und 1.1 g Oxydationsmittel verbraucht), wurde etwas Alkohol hinzugefügt, noch kurze Zeit erhitzt, die siedende, schwach alkalisirte Lösung vom Braunstein abgesaugt und Letzterer noch mit Wasser ausgekocht. Beim Ansäuern des erkalteten Filtrats fiel ein dicker Niederschlag weisser, durch Krystallisation aus kochendem Wasser leicht zu reinigender Nadeln der in der Ueberschrift bezeichneten Säure aus; die Mutterlauge ergab weitere, geringe Mengen derselben. Im Ganzen liessen sich aus 6.5 g Chloracettoluid 3.4 g ganz reiner und 1.3 g ziemlich reiner (etwa 7^o zu niedrig schmelzender) 2-Chlor-3-Acetaminobenzoësäure isoliren.

Dieselbe bildet lange, weisse, seideglänzende Nadeln, welche bei 207—207.5^o (Bad 190^o) schmelzen, aber schon etwa 7^o früher zu erweichen beginnen. Sie löst sich sehr schwer in Aether, schwer in heissem Benzol, äusserst wenig in kaltem, sehr leicht in heissem, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Wasser und leicht in kochendem. Zur Krystallisation eignen sich Wasser, wenig Alkohol, oder sehr viel Benzol; aus allen dreien kommt die Säure beim Abkühlen reichlich heraus.

¹⁾ Vergl. die folgende Mittheilung.

²⁾ Diese Berichte 29, Ref. 868 [1896].

0.1552 g Sbst.: 0.1053 g AgCl.

$C_9H_5NO_3Cl$. Ber. Cl 16.63. Gef. Cl 16.72.

2-Chlor-3-Aminobenzoësäure, $C_6H_3Cl(CO_2H).NH_2$.

Nachdem 2 g der acetylierten Chloraminbenzoësäure mit 7 ccm concentrirter Salzsäure einige Stunden auf $140-150^\circ$ erhitzt waren, krystallisirten aus dem erkaltenden Rohrinhalt 1.7 g intensiv glanzender, wasserheller Prismen, Sie sind ziemlich leicht in kaltem Wasser, spielend in heissem löslich und stellen das Chlorhydrat der 2-Chlor-3-Aminobenzoësäure dar. Diese selbst wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit etwas mehr als der berechneten Menge Silberoxyd entchlort, das Chlorsilberfiltrat durch einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser vom Metall befreit und dann eindampft; aus der hinreichend concentrirten Lösung krystallisirt ganz reine 2-Chlor-3-Aminobenzoësäure in zolllangen, farblosen, glanzenden Nadeln. Weitere Mengen derselben lassen sich aus dem abgessaugten Chlorsilber (sehr wenig) und aus dem salzsauren Filtrat jener 1.7 g gewinnen.

Die Säure erscheint in atlasglänzenden Prismen oder spröden, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. $160.5-161^\circ$ (Bad 145° , bei ca. 155° beginnt schwaches Sintern), ist in kochendem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer, in heissem Benzol ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer, in Alkohol leicht und in Aether mässig leicht löslich.

0.1536 g Sbst.: 0.1301 g AgCl.

$C_7H_5NO_2Cl$. Ber. Cl 20.69. Gef. Cl 20.95.

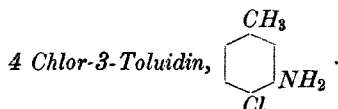
Aus der wässrigen Lösung der Säure scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat nach kurzem Stehen das Silbersalz in schweren, sich rasch zu Boden setzenden Wäzchen aus. In viel heissem Wasser löst es sich auf, um beim Abkühlen in stark lichtbrechenden, glänzenden, kleinen Prismen wieder zu erscheinen.

Wir haben sowohl das Wynne'sche, als unser Chloracetyluid successive in Chloracetamino- und Chloraminbenzoë-Säure verwandelt und aus beiden Präparaten dieselben Säuren erhalten¹⁾. Die Identität der beiden Chloracetyluidine ist daher auch auf diesem Wege sichergestellt. Die von uns dargestellte 2-Chlor-3-Aminobenzoësäure erwies sich identisch mit einer nach Abschluss unserer Versuche von Holleman²⁾ beschriebenen (aus Orthochlorbenzoësäure durch Nitrirung und nach-

¹⁾ Siehe die folgende Mittheilung.

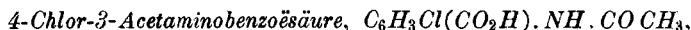
²⁾ Rec. des trav. chimiques Pays-Bas 21, 56 [1902].

folgende Reduction erhaltenen) Substanz. Holleman kommt bezüglich der Constitution seiner bei »158°« schmelzenden Säure zum gleichen Resultat wie wir. In der nachfolgenden Mittheilung wird gezeigt, dass die von Peter Griess ¹⁾ für 2-Chlor-3-Aminobenzoësäure erklärte Säure in Wirklichkeit 6-Chlor-3-Aminobenzoësäure ist.



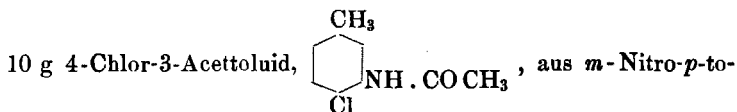
Die oben (siehe unter 2-Chlor-3-Acettoluid) als D bezeichneten Substanzen sind eine Mischung der Acetylverbindungen des 6-Chlor-, 2-Chlor- und 4-Chlor-Metatoluidins und wahrscheinlich des *m*-Toluidins selbst. Das Gemisch wurde in früher erörterter Weise mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Magnesiumsulfat auf erhitztem Wasserbade oxydirt und das stark eingeengte Braunsteinfiltrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach wenigen Stunden fielen blättrige Krystalle aus, deren bei 239° liegender Schmelzpunkt nach wiederholtem Umlösen aus warmem Alkohol oder kochendem Wasser auf die constante Höhe von 264.5—265.5° hinaufging.

Die so erhaltene



bildet haarfeine, weisse, verfilzte Nadeln von schönem Seidenglanz und ist in warmem Alkohol leicht, viel schwerer in kaltem, schwer in kochendem Wasser, äusserst schwer in kaltem und ebenfalls sehr schwer in Benzol und sogar heissem Xylol und kaum in Petroläther löslich. Die Constitution der Säure ergibt sich aus folgender

Synthese.



luidin nach Gattermann und Kaiser's ²⁾ Vorschrift dargestellt, wurden in eine Lösung von 22 g Bittersalz in 1 L Wasser eingetragen und dann bei 80° in dem Maasse wie die violette Farbe verschwand, mit 25 g gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Als keine Oeltröpfchen mehr auf der Oberfläche sichtbar waren (nach etwa drei Stunden), wurde der Ueberschuss des Oxydationsmittels durch wenig

¹⁾ Diese Berichte 19, 316 [1886].

²⁾ Diese Berichte 18, 2600 [1885]. Bezüglich des Schmelzpunkts siehe die Fussnote 2 auf S. 3717 in der folgenden Mittheilung.

Alkohol zerstört, die alkalisirte Lösung heiss vom Braunstein (der noch mit Wasser ausgekocht wurde) abgesaugt, eingengt und die 4-Chlor-3-Acetaminobenzoësäure mit Salzsäure als glänzend weisser Krystallbrei ausgefällt. Ein directer Vergleich mit der obigen, aus *m*-Tolyhydroxylamin dargestellten Säure ergab völlige Identität.

0.2176 g Subst.: 0.1469 g AgCl.

$C_9H_8NO_3Cl$. Ber. Cl 16.63. Gef. Cl 16.68.

4-Chlor-3-Aminobenzoësäure, $C_6H_4Cl(CO_2H)NH_2$,

wurde aus obigen beiden Chloracetaminobenzoësäuren (sowohl aus der synthetischen, wie aus der dem *m*-Tolyhydroxylamin entstammenden) dargestellt, indem jedesmal 2 g mit 10 ccm rauchender Salzsäure 2 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 170° erhitzt wurden. Im erkalteten Rohrinhalt war das Chlorhydrat der 4-Chlor-3-Aminobenzoësäure in Form glänzender, langer Nadeln fast vollständig abgeschieden. Man löste das Salz in viel Wasser, fügte zur Vervollständigung der auch ohnehin eintretenden Dissociation noch concentrirtes Kaliumacetat hinzu und filtrirte die freie Chloraminobenzoësäure ab. Der geringe, nicht als salzsaures Salz abgeschiedene Rest wurde aus dem zur Trockne eingedampften Filtrat des Rohrinhalts in gleichartiger Weise isolirt.

m-Amino-*p*-Chlorbenzoësäure krystallisirt (z. B. aus erkaltendem Wasser) in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. ¹⁾ 216—217° (Bad 200°) und löst sich leicht in warmem Alkohol, ziemlich leicht in kochendem und schwer in kaltem Wasser.

Die auf zwei Wegen von uns erhaltene Säure ist nach dem Ergebniss directen Vergleiches identisch mit der schwer löslichen Chloraminobenzoësäure vom Schmp. »212°«, welche Peter Griess aus *m*-Azidobenzoësäure und Salzsäure dargestellt hat ²⁾. Obige Synthese beweist, dass die Griess'sche Formulirung zutreffend ist.

Zur Bestätigung dieser Identität haben wir die Chloraminobenzoësäure von Griess durch 10 Minuten lange Behandlung mit kochendem Essigsäureanhydrid (im Reagensglas) acetylirt und uns durch unmittelbaren Vergleich überzeugt, dass die so erhaltene Acetaminochlorbenzoësäure mit den beiden oben erwähnten vom Schmp. 264.5—265.5° durchgängig übereinstimmt.

Anhang.

Sehr viele halogenisirte Arylamine werden (wie das oben beschriebene 6-Chlor-3-Toluidin) durch einen Tropfen verdünnter Nitritlösung oder verdünnter Salpetersäure, welchen man ihrer Lösung in

¹⁾ Einige Grade vorher beginnendes Sintern.

²⁾ Diese Berichte 19, 315 [1886] und die folgende Mittheilung.

concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt, in charakteristischer Weise gefärbt; in der folgenden Tabelle ist das Verhalten einiger mir gerade zur Verfügung stehender Basen zusammengestellt:

	NaNO ₂	HNO ₃
$C_6H_4.NH_2.Cl$ ^{1 2}	dunkel braunroth	ebenso
$C_6H_4.NH_2.Cl$ ^{1 3}	dunkel roth	ebenso, noch dunkler
$C_6H_4.NH_2.Cl$ ^{1 4}	intensiv himbeerroth	dunkel braunroth
$C_6H_4.NH_2.Br$ ^{1 2}	sofort dunkel braunroth	nach einigen Mom. ebenso
$C_6H_4.NH_2.Br$ ^{1 3}	nach kurzem Stehen braun	nach wenigen Secunden dunkel braunroth
$C_6H_4.NH_2.Br$ ^{1 4}	sofort tief fuchsinroth	nach wenigen Augenblicken tief braunroth
$C_6H_3.NH_2.Cl.Cl$ ^{1 2 4}	sofort dunkelrothviolet	nach kurzer Zeit dunkel rothbraun
$C_6H_3.NH_2.Br.Br$ ^{1 2 4}	sofort tief rothviolet	nach wenigen Secunden tief braunroth
$C_6H_3.NH_2.Cl.Br$ ^{1 2 4}	sofort dunkel violethroth	nach einigen Augenblicken tief bräunlich roth
$C_6H_3.NH_2.Br.Cl$ ^{1 2 4}	tief rothviolet	erst gelb, sehr bald tief braunroth
$C_6H_3.NH_2.Cl.Cl.Cl$ ^{1 2 4 6}	nach wenigen Secunden tief rothviolet	fast ebenso
$C_6H_2.NH_2.Br.Br.Br$ ^{1 2 4 6}	rothviolet (zu allererst roth ¹⁾)	nach wenigen Secunden violet
$C_6H_2.NH_2.Cl.Cl.Cl$ ^{1 2 6 4}	tief rothviolet	ebenso
$C_6H_2.NH_2.Br.Br.Cl$ ^{1 2 6 4}	tief rothviolet	nach wenigen Secunden tief violethroth
$C_6H_3.NH_2.CH_3.Cl$ ^{1 3 4}	dunkel violethroth	zuerst violet, gleich darauf schmutzig dunkelbraun
$C_6H_2.NH_2.CH_3.CH_3.Cl$ ^{1 2 5 4}	tief violet	zuerst violet, rasch darauf dunkel rothbraun
$C_6H_2.NH_2.CH_3.CH_3.Br$ ^{1 2 5 4}	tief violet	zuerst violet, rasch Auf- hellung zu braunroth
$C_6H_2.NH_2.CH_3.Cl.Cl$ ^{1 4 2 6}	äußerst schwach rosa, nach kurzer Zeit etwas deutlicher	erst gelb, dann olivgrün, dann dunkel rothbraun
$C_6H_2.NH_2.CH_3.Br.Br$ ^{1 4 2 6}	sehr bald hell violethroth	sehr bald tief (bräunlich) roth
$C_6H.NH_2.CH_3.CH_3.Br.Br$ ^{1 2 5 4 6}	tief violet	zuerst violet, dann rasch braunroth

Auffallend schwach sind die Färbungen, welche Nitrit in den Schwefelsäurelösungen von orthodibromirtem und besonders orthodichlorirtem Paratoluidin, $C_6H_2.NH_2.CH_3.Hal.Hal$, hervorruft.

Zürich¹⁾, Analyt.-chem. Laboratorium des eidgen. Polytechnicums.

¹⁾ Leicht zu übersehen.