


613. Eug. Bamberger und Jos. de Werra: Controllversuche
über Chlormetatoluidine und Chlormetaminobenzoensäuren.

(Eingegangen am 23. October 1902.)

Wie in der vorangehenden Mittheilung dargelegt wurde, entstehen aus *m*-Tolylhydroxylamin unter der Einwirkung rauchender Salzsäure drei isomere Monochlormetatoluidine, welche sich durch folgeweise Acetylrung, Oxydation und Verseifung in die entsprechenden Chloracettoluide, Chloracetaminobenzoensäuren und Chloraminobenzoensäuren überführen lassen¹⁾.

	I	II	III
a. Chlor- <i>m</i> -toluidine	83.5—84.1°	—	—
b. Chlor- <i>m</i> -acettoluide	91.2—91.7°	133—134°	—
c. Chlor- <i>m</i> -acetaminobenzoensäuren	215—215.5°	207—207.5°	264.5—265.5°
d. Chlor <i>m</i> -aminobenzoensäuren . .	188—188.5°	160.5—161°	216—217°

Dem ganz überwiegend entstehenden Chlor-*m*-toluidin I haben wir

zunächst die Structurformel CH_3  zugewiesen, weil erfahrungs-

gemäss²⁾ als vorwaltende Producte der Einwirkung von Salzsäure auf Arylhydroxylamine Parachloraniline gebildet zu werden pflegen, vor allem aber, weil die Schmelzpunkte von Ia und Ib mit den Schmelzpunkten des von H. Goldschmidt und Hönig³⁾ synthetisirten 6-Chlor-3-Toluidins und der zugehörigen Acetylverbindung (83°, bezw. 89°) beinahe zusammenfallen.

Die Ueberzeugung von der Identität der Base I und derjenigen von Goldschmidt wurde indess erschüttert, als wir fanden, dass der aus I mittels Phenylsenföl erhaltliche Chlortolylphenylthioharnstoff fast 30° höher schmilzt als der entsprechende, von Goldschmidt und Hönig beschriebene Chlorphenylthioharnstoff, eine um so weniger zu unterschätzende Differenz, als Goldschmidt den seinigen zwei Mal und zwar aus Chlortoluidinen ganz verschiedener Pro-

¹⁾ Sämmtliche, auf unseren eigenen Bestimmungen beruhenden Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf abgekürzte (Zincke'sche) Thermometer; geringe, wenige Grade betragende Unterschiede von den Angaben anderer Forscher erklären sich grösstentheils dadurch, dass Letztere ihre Beobachtungen mit gewöhnlichen Thermometern ausgeführt und nicht corrigirt haben.

²⁾ Vergl. die in vorangehender Mittheilung citirten Züricher Dissertationen.

³⁾ Diese Berichte 20, 200 [1887].

venienz dargestellt und beide Male fast denselben Schmelzpunkt gefunden hat; überdies ist dieses sehr krystallisationsfähige Sulfoharnstoffderivat ohne jede Schwierigkeit rein darstellbar¹⁾. Die Identitätszweifel steigerten sich noch mehr, als wir durch (indirecte) Oxydation des Chlor-*m*-toluidins I eine bei 188—188.5° schmelzende Chlor-*m*-Aminobenzoëssäure erhielten, die sich identisch erwies mit einer von Peter Griess²⁾ aus *m*-Azidobenzoëssäure und Salzsäure erhaltenen:



bei »185°« schmelzenden und von ihm mit Bestimmtheit für 2-Chlor-3-Aminobenzoëssäure erklärten Substanz. Danach musste Base I 2-Chlor-3-Toluidin³⁾, mithin verschieden sein von derjenigen Goldschmidt's, deren Formel $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{6}{\text{Cl}} \cdot \overset{3}{\text{NH}_2}$ durch die Art der Synthese hinreichend verbürgt ist.

Diese veränderte Auffassungsweise begegnete aber Schwierigkeiten, als wir uns über die Natur der zweiten, aus *m*-Tolylhydroxylamin und Salzsäure entstehenden Base (IIa der Tabelle) Klarheit verschafften. Das Acetylproduct derselben (IIb) war nämlich, wie der directe Vergleich lehrte, zweifellos identisch mit dem 2-Chlor-3-Acettoluid von Wynne und Greeves⁴⁾, dessen Bau sich einwandfrei aus der Darstellungsmethode ergibt; ebenso waren die aus unserer Base II und die aus der Wynne-Greeves'schen erhältlichen Chloracetamino- und Chloramino-Benzoëssäuren identisch. Kein Zweifel also, dass die aus *m*-Tolylhydroxylamin entstehende Base II 2-Chlor-3-Toluidin ist. Dieselbe Formel sollte aber nach Obigem (auf Grund der Angaben von Peter Griess) dem Product I zukommen! Eine Lösung dieses Widerspruches konnte nur gefunden werden⁵⁾: in Irrthümern von H. Goldschmidt und Peter Griess oder in der Unzulänglichkeit der Kekulé'schen Benzoltheorie.

Wir glaubten begrifflicher Weise an die erste dieser beiden Möglichkeiten und kehrten zu unserer ursprünglichen Annahme zurück, dass I und Goldschmidt's 6-Chlor-3-Toluidin trotz der erwähnten Schmelzpunktsunterschiede identisch seien. Damit waren wir gezwungen, auch die aus I erhältliche Chloraminosäure als 6-Chlor-3-Amino-

1) Vergl. die vorangehende Mittheilung.

2) Diese Berichte 19, 316 [1886].

3) Bei der Bezeichnung wird durchweg Methyl in 1 angenommen.

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

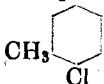
5) Intramolekulare Atomverschiebungen sind hier höchst unwahrscheinlich und treten auch, wie sich bald ergeben wird, nicht ein.

derivat zu betrachten und somit die Griess'sche Angabe für falsch zu halten, nach welcher seine bei »185°« (corr. 188—188.5°) schmelzende, aus *m*-Azidobenzoësäure dargestellte und mit Id identische Substanz 2-Chlor-3-Aminobenzoësäure sei.

Die Grundlage der Griess'schen Behauptung bildet nun eine (später von Hübner¹⁾ allein bestätigte) Beobachtung von Hübner und Biedermann²⁾, der zufolge ein zweifellos als 6-Chlor-3-Aminobenzoësäure charakterisirter Körper bei »212°« schmilzt. Wenn nicht mehr Chlor-*m*-Aminobenzoësäuren existiren sollen, als nach Kekulé's Theorie möglich sind, musste sich also ausser Goldschmidt und Peter Griess auch noch Hübner — Letzterer sogar zwei Mal — getäuscht haben. Liesse es sich erweisen, dass die Schmelzpunktangabe von Hübner in Bezug auf 6-Chlor-3-Aminobenzoësäure unrichtig ist, so fielen damit zugleich die in der Griess'schen Auffassung seiner Säure vom Schmp. 188—188.5° (»185°«) liegenden Hindernisse fort, und es bliebe nur noch der Nachweis zu führen, dass die Goldschmidt'schen Schmelzpunktzahlen unzutreffend sind.

Dieser etwas verwickelte Knäuel von widerspruchsvollen Angaben verwirrte sich neuerdings noch mehr, als Holleman³⁾ die Vermuthung äusserte, dass die Griess'sche Schmelzpunktangabe »185°« auf einem Druckfehler beruhe und wohl durch »158°« zu ersetzen sei. Letzteren Schmelzpunkt habe er (H.) bei einer aus *o*-Chlorbenzoësäure durch Nitrirung und Reduction erhaltenen und sicher als 2-Chlor-3-Aminobenzoësäure anzusprechenden Säure constatirt, welche im Uebrigen in ihren Eigenschaften mit der Griess'schen vom Schmp. »185°« übereinstimme, insbesondere darin, dass auch sie (wie es Griess von der seinigen angeibt), über den Schmelzpunkt erhitzt, sich blau färbe.

Um unsere ursprüngliche Annahme aufrecht erhalten zu können, dass das aus *m*-Tolyhydroxylamin und Salzsäure als Hauptproduct

entstehende Chlor-*m*-toluidin I vom Schmp. 83.5° dem Symbol H_2N


entspricht (die einzige, mit der Kekulé'schen Theorie vereinbare Annahme), waren wir demnach zu der Vermuthung genöthigt, dass in den Arbeiten von 1. H. Goldschmidt und Hönig, 2. Peter Griess, 3. Hübner und Biedermann, 4. Hübner, 5. Holleman, irrthümliche Angaben (bei Holleman zur Hauptsache irrthümliche Vermuthungen) enthalten seien. Eine widerspruchslöse Deutung unserer, aus

1) Ann. d. Chem. 222, 198 [1884]. 2) Ann. d. Chem. 147, 264 [1868].

3) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 21, 57 [1902].

m-Tolylhydroxylamin erhaltenen Chlor-*m*-toluidine war nur durch eine sorgfältige Nachprüfung aller dieser Untersuchungen und durch unmittelbaren Vergleich der in Frage stehenden Substanzen zu erreichen. Wir haben uns dieser zeitraubenden Aufgabe mit folgendem Ergebniss unterzogen:

Die zu den oben erörterten Widersprüchen führenden Angaben der genannten Forscher sind sämmtlich unzutreffend. Bei entsprechender Richtigstellung verschwinden alle Disharmonien. Es lässt sich einwandfrei nachweisen, dass den aus *m*-Tolylhydroxylamin und Salzsäure entstehenden Chlortoluidinen und den daraus hervorgehenden Chloracetyloluiden, Chloracetaminobenzoë Säuren und Chloraminobenzoë Säuren folgende Structurformeln zukommen:

	I	II
a.	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{6}{\text{Cl}} \cdot \overset{3}{\text{NH}_2}$ (83.5—84.1°)	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{Cl}} \cdot \overset{3}{\text{NH}_2}$
b.	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{6}{\text{Cl}} \cdot \overset{3}{\text{NH}} \cdot \text{Ac}$ (91.2—91.7°)	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{Cl}} \cdot \overset{3}{\text{NH}} \cdot \text{Ac}$ (133—134°)
c.	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{COOH}} \cdot \overset{6}{\text{Cl}} \cdot \overset{3}{\text{NH}} \cdot \text{Ac}$ (215—215.5°)	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{COOH}} \cdot \overset{2}{\text{Cl}} \cdot \overset{3}{\text{NH}} \cdot \text{Ac}$ (207—207.5°)
d.	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{COOH}} \cdot \overset{6}{\text{Cl}} \cdot \overset{3}{\text{NH}_2}$ (188—188.5°)	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{COOH}} \cdot \overset{2}{\text{Cl}} \cdot \overset{3}{\text{NH}_2}$ (160.5—161°)

	III
a.	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{Cl}} \cdot \overset{3}{\text{NH}_2}$
b.	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{Cl}} \cdot \overset{3}{\text{NH}} \cdot \text{Ac}$
c.	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{COOH}} \cdot \overset{4}{\text{Cl}} \cdot \overset{3}{\text{NH}} \cdot \text{Ac}$ (264.5—265.5°)
d.	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{COOH}} \cdot \overset{4}{\text{Cl}} \cdot \overset{3}{\text{NH}_2}$ (216—217°)

Die in der Tabelle angegebenen Schmelzpunkte sind von uns mit möglichster Sorgfalt an abgekürzten Thermometern bestimmt worden¹⁾. Durch *directen* Vergleich haben wir Folgendes zweifellos festgestellt:

I a, b, c sind identisch mit dem 6-Chlor-3-Toluidin von H. Goldschmidt und Hö nig²⁾ und den entsprechenden Derivaten³⁾; der

¹⁾ Vergl. die näheren Angaben der vorangehenden Mittheilung. Der Vergleich der auf Schmelzpunkts-Identität zu prüfenden Objecte wurde in jedem Fall so ausgeführt, dass die beiden Einzelpräparate und die Mischung sich im gleichen Heizbad am gleichen Thermometer befanden.

²⁾ Diese Berichte 20, 200 [1887], s. a. die dortigen Citate.

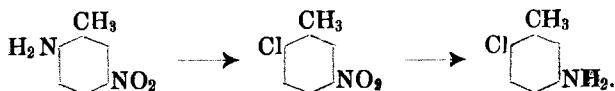
³⁾ Die Oxydation des Goldschmidt'schen Chloracetyloluids (Schmp. 91.2—91.7°) zur Chloracetaminobenzoë Säure haben wir selbst ausgeführt.

Schmelzpunkt des Chlortolylphenylthioharnstoffs ist von Letzteren unrichtig angegeben (107° , bzw. $108-109^{\circ}$, statt $132.5-133^{\circ}$). Ia, b, c sind ferner identisch mit den entsprechenden Substanzen, welche Reverdin und Crépieux¹⁾ bzw. wir aus *m*-Acetoluid dargestellt haben; Erstere haben bereits die Identität ihrer bei 83° schmelzenden Base mit dem 6-Chlor-3-Toluidin von Goldschmidt und Hönig erkannt. Auch beim Phenylsenfölderivat des Chlortoluidins von Reverdin und Crépieux wurde der Schmp. $132.5-133^{\circ}$ von uns gefunden.

Id ist ferner identisch mit der bei » 185° « schmelzenden Säure, welche P. Griess²⁾ aus *m*-Azidobenzoësäure und Salzsäure dargestellt hat. Die Angabe » 185° « beruht nicht (wie Holleman vermuthet) auf einem Druckfehler. Griess hat sich nicht in seinen Beobachtungen, sondern nur in seiner Interpretation geirrt: der bei » 185° « schmelzende Körper ist 6-Chlor-3-Amino-, nicht aber, wie Griess meint, 2-Chlor-3-Amino-Benzoësäure. Das Acetylproduct der Griessschen Säure erweist sich identisch mit Ic.

Id ist endlich identisch mit der von Hübner und Biedermann³⁾ aus *o*-Chlorbenzoësäure (durch Nitrirung und nachfolgende Reduction) gewonnenen Säure, für welche diese Chemiker fälschlich den Schmp. 212° (statt $188-188.5^{\circ}$) angegeben haben; auch die Acetylderivate der Hübner'schen Säure und der von uns aus Letzterer dargestellten Säure Id stimmen scharf überein.

Die Constitution der Reihe I folgt aus der Goldschmidt-Hönig'schen Synthese des bei $83.5-84.1^{\circ}$ schmelzenden Chlortoluidins:



Dass in dem von Goldschmidt u. Hönig zu ihrer Synthese benutzten, aus *o*-Chloracetoluid dargestellten 3-Nitro-6-Toluidin (Schmp. $127-128^{\circ}$) die Nitro- und Amino-Gruppe thatsächlich in Parastellung stehen, ergibt sich — wie wir feststellten — mit Sicherheit auch daraus, dass das Reductionsproduct des Nitrotoluidins sämtliche charakteristischen Reactionen der Paradiamine in typischer Weise zeigt.

Die Structur der in Columne I stehenden Substanzen ergibt sich auch aus einer vor Kurzem erschienenen Arbeit von Purgotti und Contadi⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte 33, 2503 [1900]. ²⁾ *ibid.* 19, 316 [1886].

³⁾ Ann. d. Chem. 147, 264 [1868] und 222, 198 [1884].

⁴⁾ Chem. Centralblatt 1902 II, 582.

IIb ist identisch mit dem bei »132°« schmelzenden Chloracetyluid von Wynne und Greeves¹⁾, IIc und d identisch mit den von uns aus diesem dargestellten Säuren.

II d ist ferner identisch mit der Chloraminobenzoësäure vom Schmp. »158°«, welche Holleman²⁾ aus *o*-Chlorbenzoësäure durch successive Nitrierung und Aminierung erhalten und richtig als 2-Chlor-3-Aminosäure formulirt hat. Holleman's Bemerkung, dass sich die Säure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt — gerade wie die Säure Id — blau färbe, ist nicht unbedingt zutreffend; unter denselben Umständen, unter denen sich diese deutlich bläut (etwa 5 Minuten langes Erhitzen), ist bei II d keine Färbung wahrnehmbar.

Holleman's Vermuthung, dass seine Säure mit der von Griess aus *m*-Azidobenzoësäure erhaltenen Säure vom Schmp. »185°« identisch sei, entspricht nicht den Thatsachen.

Die Constitution der Reihe II ergibt sich aus der Synthese des Wynne-Greeves'schen Chlortoluidins:



III d ist identisch mit der von Peter Griess³⁾ aus *m*-Azidobenzoësäure und Salzsäure erhaltenen »schwerlöslichen«, von ihm richtig formulirten Chloraminobenzoësäure vom Schmp. »212°«; ebenso ist das von uns aus Letzterer dargestellte Acetylderivat identisch mit IIIc.

IIIc und d sind ferner identisch mit den beiden von uns aus Gattermann-Kaiser's⁴⁾ 4-Chlor-3-acetyluid, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})\text{NH.Ac}$, dargestellten und in der vorangehenden Mittheilung beschriebenen Säuren.

III d ist endlich ohne Zweifel identisch mit der von Hübner und Biedermann⁵⁾ aus *p*-Chlorbenzoësäure erhaltenen und zutreffend als 4-Chlor-3-aminobenzoësäure angesprochenen Substanz vom Schmp. »212°«. Einen directen Vergleich haben wir in diesem Fall unterlassen, da keine Veranlassung vorlag, die Richtigkeit der älteren Angabe zu bezweifeln.

¹⁾ Diese Berichte 29, Ref. 868 [1896]; s. a. Reverdin und Crépieux, ibid. 33, 2500 [1900].

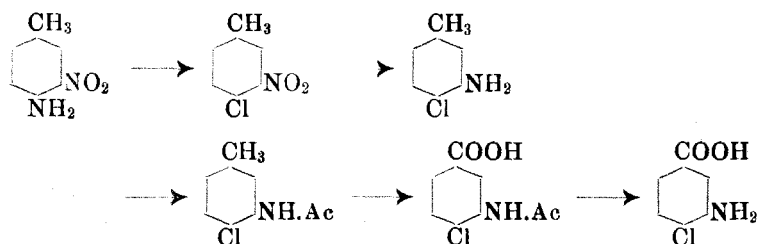
²⁾ Rec. des trav. chim. Pays-Bas 21, 56 [1902]. Wir verdanken der Güte des Hrn. Holleman eine Probe dieses Präparats, dessen Schmp. »158°« wohl uncorrectirt zu verstehen ist.

³⁾ Diese Berichte 19, 315 [1886].

⁴⁾ ibid. 18, 2600 [1885].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 147, 259 1868].

Die Formulirung der Reihe III stützt sich auf Hübner's Methode der Darstellung von III d und besonders auf Gattermann und Kaiser's bzw. unsere Synthesen⁴⁾:



Eine tabellarische Zusammenstellung sämtlicher 4 Monochlormetatoluidine nebst der zugehörigen Chloracettoluide, Chloracetaminobenzoësäuren und Chloraminobenzoësäuren findet man in der Dissertation des Hrn. de Werra⁵⁾. Dort sind auch die Einzelheiten unserer die Arbeiten von Goldschmidt und Hönig, Peter Griess, Reverdin und Crépieux, Hübner, Holleman betreffenden Controllversuche nachzulesen. An dieser Stelle genügt die Anführung derjenigen unserer Versuche, die nicht schon von anderer Seite oder in der vorangehenden Mittheilung beschrieben sind.

Oxydation des 6-Chlor-3-acettoluids, $C_6H_3Cl(CH_3)NH.COCH_3$
(Schmp. 91.2—91.7°).

Als Ausgangsmaterial diente sowohl ein nach Goldschmidt und Hönig, als ein nach Reverdin und Crépieux dargestelltes Präparat. Die Oxydation wurde jedesmal bei 80—85° mittels gepulverten Kaliumpermanganats bei Gegenwart von Magnesiumsulfat — entsprechend der in der vorangehenden Mittheilung beim 2-Chlor-3-acettoluid angegebenen Vorschrift — ausgeführt. Die Verseifung des Oxydationsproducts, der 6-Chlor-3-acetaminobenzoësäure (Schmp. 215—215.5°) zur 6-Chlor-3-aminobenzoësäure (Schmp. 188—188.5°) erfolgte mittels concentrirter Salzsäure bei 140—150°.

⁴⁾ Siehe die vorhergehende Mittheilung.

⁵⁾ Der Schmelzpunkt des $C_6H_3.CH_3.NH.COCH_3.Cl$ liegt nicht bei 96° (Gattermann und Kaiser, diese Berichte 18, 2601 [1885] oder 96—97° (Goldschmidt und Hönig, *ibid.* 19, 2442 [1886]), sondern bei 93—94°, wie mir Hr. Gattermann gütigst mittheilte, den ich um eine Controlle seiner Angaben gebeten hatte. Claus (Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 29) findet den Schmelzpunkt bei 124°, was jedenfalls auf einem Irrthum beruht.

Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, dass uns die nach Reverdin und Crépieux ausgeführte¹⁾

Chlorirung des *m*-Acettoluids

neben dem von diesen Forschern erhaltenen 6-Chlor-3-acettoluid auch das isomere 2-Chlor-3-acettoluid ergab. Wir haben — genau nach Vorschrift verfahren — das Chlorhydrat des 6-Chlor-3-toluidins dargestellt und das (von den genannten Chemikern wohl nicht untersuchte) Filtrat etwas eingedampft, mit Wasser verdünnt und zur Entfernung nichtbasischer Bestandtheile ausgeäthert. Als wir darauf die mit concentrirtem Natron alkalisirte Lösung der Dampfdestillation unterwarfen, ging erst ein gelblich gefärbtes und nur theilweise erstarrendes Oel, dann krystallisirtes 6-Chlor-3-toluidin über. Das Oel wurde vom Festen abgesaugt (5 g aus 15 g *m*-Acettoluid) und ergab bei einstündigem Kochen mit 3 g Essigsäureanhydrid und 2 g Eisessig ein Acetylproduct, welches nach der Krystallisation aus Benzol constant bei 133—134° schmolz und mit dem 2-Chlor-3-acettoluid von Wynne-Greeves²⁾ und von Bamberger³⁾ direct identificirt wurde.

Oxydation des 2-Chlor-3-acettoluids, $C_6H_3Cl(CH_3).NH.COCH_3$
(Schmp. 133—134°).

Das nach Wynne und Greeves dargestellte Acetylproduct war uns von Hrn. Wynne gütigst zur Verfügung gestellt. Die Oxydation und nachfolgende Verseifung zu den Säuren vom Schmp. 207—207.5° bezw. 160.5—161° wurde nach der beim 6-Chlor-3-acettoluid erwähnten Vorschrift ausgeführt.

Da Holleman⁴⁾ angiebt, dass er bei der Darstellung der *m*-Azidobenzoësäure nach Griess⁵⁾ nur sehr geringe Ausbeute erhalten habe, und dass ihm die Ueberführung dieser Säure in die Chloraminobenzoësäure⁶⁾ überhaupt nicht gelungen sei, so ist es vielleicht nicht überflüssig, wenn wir die Erfahrungen, die wir bei Wiederholung der Griess'schen (äusserst kurz beschriebenen) Versuche gemacht haben, mittheilen.

m-Azidobenzoësäure, $C_6H_4(N_3).COOH$.

12 g feingepulverter *m*-Aminobenzoësäure wurden mit 18 g concentrirter Salzsäure übergossen, mit Wasser verdünnt und dann — obwohl die Hauptmenge ungelöst war — mit einer concentrirten Lösung

¹⁾ Diese Berichte 33, 2503 [1900].

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

³⁾ Siehe die voranstehende Mittheilung.

⁴⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas. T. XXI, 58 [1902].

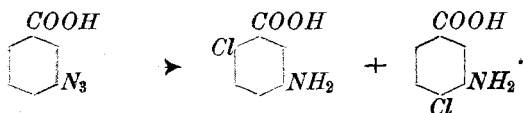
⁵⁾ Zeitschr. f. Chem. 1867, 184.

⁶⁾ Griess, diese Berichte 19, 316 [1886].

von 6.4 g Natriumnitrit diazotirt; die Temperatur stieg nie über 2°. Die zum Schluss fast klare Lösung schied, nachdem sie filtrirt und mit einer Lösung von 28 g Brom und 20.8 g Bromkalium in 32 g Wasser unter Eis-Kochsalz-Kühlung versetzt war, das Diazoniumperbromid als gelbrothe Krystallmasse aus. Dieselbe wurde abgesaugt, gründlich mit Eiswasser gewaschen und noch feucht in kleinen Portionen allmählich in 100 ccm concentrirtes Ammoniak von -14° unter beständigem Schütteln eingetragen, wobei die Temperatur dauernd unter -5° blieb. Durch Verdünnen mit Wasser erhielt man eine klare Lösung, aus welcher sich die Azidobenzoësäure beim Ansäuern als schmutzig-gelber Niederschlag ausschied; abgesaugt, ausgewaschen und auf Thon getrocknet, wog sie 10.2 g. Nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Benzol oder auch Ligroïn ist sie rein. (Schmp. $159-160^{\circ}$, uncorr.).

Das Ammoniumsalz wird aus wässriger Lösung durch Ammoniumchlorid (oder Bromid) ausgesalzen; daher erhält man nach dem Eintragen des Diazoniumperbromids in Ammoniak erst auf Zusatz von ziemlich viel Wasser eine klare Lösung.

Einwirkung von Salzsäure auf m-Azidobenzoësäure,



19 g reine Azidobenzoësäure gingen bei mehrstündiger Behandlung mit 180 ccm siedender, concentrirter Salzsäure bis auf wenige Verunreinigungen in Lösung; beim Eindampfen der über Glaswolle filtrirten Flüssigkeit hinterblieben die Chlorhydrate der beiden isomeren Chloraminobenzoësäuren in Form von Nadeln. Sie wurden in 150 ccm Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht und nach dem Erkalten mit gesättigter Kaliumacetatlösung versetzt; die schwerlösliche 4-Chlor-3-aminosäure schied sich sofort aus. Aus Alkohol und aus Wasser umkrystallisirt, schmolz sie constant bei $216-217^{\circ}$ (Bad 200°).

Die leichter lösliche 6-Chlor-3-aminobenzoësäure wurde aus dem Filtrat mittels gesättigten Kupferacetats als Kupfersalz gefällt und Letzteres in der Kälte mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelkupfer abfiltrirte und stark eingeeengte Lösung schied beim Erkalten die nach mehrfacher Krystallisation aus Wasser constant bei $188-188.5^{\circ}$ schmelzende Säure aus.

Im Wiederholungsfalle wurden 12 g Azidobenzoësäure $\frac{3}{4}$ Stunden mit 65 ccm Salzsäure gekocht und die im Uebrigen wie oben behandelte Lösung der beiden Chlorhydrate direct mit einem Gemisch von Kalium- und Kupfer-Acetat gefällt. Als die Kupfersalze mit Schwefel-

wasserstoff zersetzt und das Sulfid in der Kälte abfiltrirt wurde, blieb die 4-Chlor-3-aminosäure bei Letzterem zurück, während die Isomere aus dem Filtrat erst nach starkem Eindampfen auskrystallisirte. Die schwerer lösliche Säure liess sich durch viel kochendes Wasser dem Schwefelkupferniederschlag entziehen.

Bei einem dritten Versuch, bei welchem die klare, durch längeres Kochen von 8 g Azidobenzoësäure und 45 ccm concentrirter Salzsäure erhaltene Lösung zufälliger Weise in geschlossener Flasche mehrere Monate stehen geblieben war, hatten sich allmählich glänzende, etwas dunkel gefärbte Nadeln eines Chlorhydrats (I) ausgeschieden, deren wässrige, mit Thierkohle aufgehellte Lösung auf Zusatz concentrirten Kaliumacetats die bei 216–217° schmelzende 4-Chlor-3-aminobenzoësäure abschied.

Die Mutterlange des Chlorhydrats I wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft; aus dem in Wasser gelösten und mit Blutkohle gereinigten Rückstand krystallisirten nach Zugabe von Kaliumacetat noch geringe Mengen der schon genannten hochschmelzenden Säure aus. Das Filtrat derselben wurde mit dem entsprechenden aus I vereinigt und mit Kupferacetat versetzt; das als dunkelgrüner Niederschlag ausfallende Kupfersalz ergab, nachdem es filtrirt, ausgewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Schwefelkupferfiltrat hinreichend eingeengt war, die bei 188–188.5° schmelzende 6-Chlor-3-aminobenzoësäure in Form glänzender, weisser Nadeln. Sie liess sich durch Behandlung der wässrigen Lösung mit Thierkohle leicht reinigen.

Nach den vielen Erfahrungen, welche man auf dem Gebiet intramolekularer Umlagerungen gemacht hat, musste die Griess'sche Angabe, dass aus *m*-Azidobenzoësäure und Salzsäure lediglich die beiden Orthochloraminosäuren entstehen, von vornherein starken Zweifeln begegnen.

Möglich, dass sich bei grösserem Versuchsmaassstab neben der 6-Chlor- und 4-Chlor- auch noch die 2-Chlor-*m*-Aminobenzoësäure (Schmp. 160.5–161°) wird auffinden lassen; dann würde die Analogie in der Einwirkung von Salzsäure auf *m*-Tolyhydroxylamin und *m*-Azidobenzoësäure vollkommen sein.

Zum Zweck der Acetylirung wurden die beiden, aus Letzterer erhaltenen Chloraminosäuren 10–15 Minuten mit siedendem Essigsäureanhydrid behandelt.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.