

digkeit eine andere. Der Einfluß der Lösungsmittel auf die Schnelligkeit einer Reaktion ist also — wenigstens — für jeden Typus von chemischen Umsetzungen individuell verschieden.

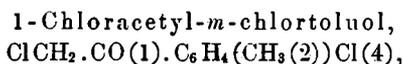
Breslau, den 15. Juli 1908. Chem. Institut der Universität.

447. Franz Kunckell: Über das 1-Chloracetyl-*m*-chlortoluol und zwei Dinitrochlortoluylsäuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. Juli 1908.)

Vor einem Jahre teilte ich an dieser Stelle die Darstellung von 1-Chloracetyl-2-chlor-4-acetaminobenzol¹⁾ und von 1-Chloracetyl-2,4-dichlorbenzol²⁾ mit. Noch leichter als *m*-Dichlorbenzol und *m*-Chloranilin geht *m*-Chlortoluol die Friedel-Crafttssche Synthese ein. Das



erhielt ich durch Einwirken von Chloracetylchlorid (18 g) auf *m*-Chlortoluol (10 g) im Beisein von 35 g Schwefelkohlenstoff und 40 g pulverisiertem Aluminiumchlorid. Um die Ausbeute zu erhöhen, verdunstet man nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen des Reaktionsgemisches den Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade. Ausbeute 70 % der Theorie. Das Rohketon ist gelb gefärbt. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man weiße Nadeln, die bei 90° schmelzen. Auch dieses Keton reizt die Schleimhäute. Das Chloracetyl-*m*-chlortoluol löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin; ist aber unlöslich in Wasser.

0.1618 g Sbst.: 0.2270 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{OCl}_2$. Ber. Cl 34.98. Gef. Cl 34.67.

Die Stellung der in das *m*-Chlortoluol eingetretenen Chloracetylgruppe wies ich durch Oxydation mittels Permanganat nach. Das Oxydationsprodukt, die *m*-Chlortoluylsäure²⁾, schmolz bei 171° nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol.

Viel interessanter als das vorbeschriebene Keton sind die aus diesem durch Behandeln mit Salpetersäure erhaltenen beiden Dinitrochlortoluylsäuren.

Gibt man 0.5—1.0 g Chloracetyl-*m*-chlortoluol in 15—20 ccm rauchende Salpetersäure, so löst sich das Keton auf. Erwärmt man

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1702, 3394 [1907].

²⁾ Ann. d. Chem. **274**, 288—308.

nun diese Lösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade auf 80—90°, so scheiden sich nach dem Erkalten blaßgrüne, derbe, stark lichtbrechende Spieße aus, die nach dem Abwaschen mit Wasser bei 223° schmelzen. Nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser ändert sich der Schmelzpunkt nicht. Die Verbindung scheidet sich aus Wasser in feinen, blaßgrünen Nadelchen. Als Säure löst sich die Substanz leicht in Lauge. Diese Säure ist leicht löslich in Äther, etwas schwerer in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Wasser.

0.1478 g Sbst.: 14.0 ccm N (12°, 760 mm). — 0.1548 g Sbst.: 14.2 ccm N (13°, 761 mm). — 0.1850 g Sbst.: 0.1032 g AgCl.

$C_8H_5O_6N_2Cl$. Ber. N 10.75, Cl 13.63.
Gef. » 11.15, 10.83, » 13.78.

Es war also eine Dinitrochlorotoluylsäure, $(NO_2)_2C_6H_2.Cl(CH_3).COOH$, entstanden. Das Halogenatom ist nur locker gebunden, denn beim Erwärmen der Säure mit Anilin (im Wasserbade) bildet sich unter Gelbfärbung ein bei 174° schmelzendes Diphenylaminderivat, das Dinitrocarboxytolyl-phenylamin,

$(NO_2)_2C_6H_2(CH_3)(COOH).NH.C_6H_5$.

0.0546 g Sbst.: 6.2 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{14}H_{11}O_6N_3$. Ber. N 13.2. Gef. N 12.9.

Löst man Chloracetyl-*m*-chloroluoil in rauchender Salpetersäure, erhitzt auf dem Wasserbade, bis keine salpetrige Säure mehr entweicht und fügt dann nochmals 10—20 ccm rauchende Salpetersäure zu und verfährt ebenso auf dem Wasserbade, so scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser ein gelblicher, körniger Niederschlag aus, der, aus kochendem Wasser krystallisiert, blaßgrüne, lange Nadeln ergibt, die bei 187—191° schmelzen. Auf diese Weise ist eine der vorgenannten Dinitrosäure isomere Verbindung entstanden. Die von Claus und Stapelberg (Ann. d. Chem. 274, 303) dargestellte *m*-*o*, *m*-Dinitro-*p*-chlor-*o*-toluylsäure $[COOH(1)CH_3(2)(NO_2)_2(3.5)Cl(4)C_6H]$ schmilzt bei 212°.

0.1772 g Sbst.: 0.0984 g AgCl. — 0.1376 g Sbst.: 13.0 ccm N (17°, 761 mm).

$C_8H_5O_6N_2Cl_5$. Ber. Cl 13.6, N 10.75.
Gef. » 13.7, » 10.90.

Kocht man diese Säure mit Anilin kurze Zeit und säuert die Reaktionsmasse mit Salpetersäure an, so scheidet sich das gelbe Phenylaminderivat aus. Diese Verbindung krystallisiert aus Alkohol in goldgelben Nadeln und schmilzt bei 216°.

0.1180 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 770 mm).

$C_{14}H_{11}O_6N_3$. Ber. N 13.25. Gef. N 13.4.

Die Konstitution dieser beiden Dinitrochlorotoluylsäuren ist bis jetzt noch nicht bewiesen. Hr. cand. chem. G. Schneider ist noch mit der eingehenden Untersuchung dieser Substanzen beschäftigt.

Rostock, den 14. Juli 1908.

448. H. Killiani: Über die Produkte aus Milchzucker und Calciumhydroxyd.

[Aus der Medizin. Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. Br.]

(Eingegangen den 13. Juli 1908.)

Von den in der Überschrift bezeichneten Produkten ist bisher ungefähr ein Drittel aufgeklärt; die Entwirrung und direkte Charakterisierung des verbleibenden »Restes« bietet dagegen erhebliche Schwierigkeiten¹⁾. Deshalb habe ich jetzt die Lösung der gestellten Aufgabe auf anderem Wege in Angriff genommen: Unterwirft man die (passend fraktionierten) »Restprodukte« der Oxydation durch Salpetersäure, so werden die l. c. angedeuteten »höchst labilen« Stoffe jedenfalls zerstört (im wesentlichen unter Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure), während die saccharinartigen Substanzen je nach ihrer Konstitution in zwei- oder dreibasische Säuren übergehen werden, welche letztere gewiß leichter abzuscheiden und zu charakterisieren sind als ihre einbasischen Muttersubstanzen; diese Methode muß zum mindesten — sicherer als bisher — Aufschluß bringen über das Vorhandensein von Verbindungen mit weniger oder mehr als 6 C-Atomen im Molekül und über die Art der C-Ketten in den Produkten; man darf aber auch hoffen, dadurch neue Anhaltspunkte zu gewinnen für die direkte Absonderung einzelner ursprünglicher Zeretzungsprodukte des verwandten Zuckers.

Die Milchzucker-Kalk-Mischungen, welche mir als Ausgangsmaterial dienten, waren genau nach der früheren Vorschrift (l. c. S. 159—161) bereitet, sowie von den Calciumsalzen des Isosaccharins und Metasaccharins befreit worden; aus der hierbei gewonnenen Mutterlauge entfernte ich sämtliches Calcium mittels Oxalsäure, die Lösung der »Restsäuren« wurde dann zum dicken Sirup verdampft, dieser wurde zuerst 5-mal mit absolutem Äther (Auszug I), dann 4-mal mit 1 Tl. absolutem Alkohol + 2 Tln. chlorcalciumtrocknem Äther (Auszug II), weiter 2-mal mit Gemisch von gleichen Teilen dieser Lösungsmittel (Auszug III) und endlich 2-mal nur mit absolutem Alkohol

¹⁾ Diese Berichte **41**, 158 [1908].