

Über die Chlorierung von *o*-Nitrotoluol

von

Dr. Paul Cohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums
in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1901.)

Nach den bisherigen Erfahrungen durfte man annehmen, dass bei der Chlorierung von *o*-Nitrotoluol bei Anwesenheit eines Chlorüberträgers ein Gemisch von *o*- und *p*-Chlornitrotoluol entstehen würde. Im Gegensatze hiezu glaubte Alfred v. Janson gefunden zu haben (D. R. P. 107505, Verfahren zur Darstellung von *o*-Chlor-*o*-Nitrotoluol), dass hiebei vorzugsweise 2:6-Chlornitrotoluol entsteht, welcher Körper bereits von Lawson und Green¹ aus Nitrotoluidin nach Sandmeyer in Form weißer, bei 37° schmelzender Nadeln erhalten wurde. Janson gibt an, dass bei der Chlorierung von ganz reinem *o*-Nitrotoluol ein Product erhältlich ist, aus dem sich circa ein Drittel in fester Form vom Schmelzpunkte 37° abscheidet, welches durch seine Überführbarkeit in 2:6-Chlornitrobenzoesäure sich zweifellos als die ortho-Verbindung erweist. Das von dem festen Körper abgetrennte Öl soll nach seinen Angaben ebenfalls zum größten Theile aus der gleichen Verbindung bestehen, die nur durch geringe Verunreinigung am Festwerden verhindert wird. Bei dieser Annahme muss es auffallen, dass bei der weiteren Verarbeitung des Chlor-*o*-Nitrotoluols auf Chlornitrobenzylbromid nur das feste Product den gewünschten Körper liefert, während das flüssige nach seinen Angaben D. R. P. 107501

¹ »The Ortho- and Paranitroderivatives of Orthotoluidine«. Journ. of the chemical society, 59, p. 1017.

(Verfahren zur Darstellung von *o*-Chlor-*o*-Nitrobenzylbromid) beim Bromieren in eine Chlorbromanthranilsäure (Schmelzpunkt 249 bis 250°) übergeht. Es erschien mir deshalb von Interesse, das Chlorierungsproduct von *o*-Nitrotoluol noch in anderer Richtung auf eventuelle Anwesenheit von Isomeren zu untersuchen, wofür verschiedene Wege offen standen:

1. Konnte man versuchen, das directe Chlorierungsproduct durch Oxydationsmittel in Chlornitrobenzoesäure überzuführen. Eine Säure von der Constitution 2:6 durfte nach der Victor Meyer'schen Esterificierungsregel als diortho-substituierte Carbonsäure nach den gewöhnlichen Methoden sich nicht verestern lassen, während eine Säure von der Stellung 2:4 normaler Weise einen Ester geben musste.

2. Wurde das directe Chlorierungsproduct zunächst zum entsprechenden Chlortoluidin reducirt, letzteres acetyliert und mit Permanganat in die zugehörige Acetylchloranthranilsäure übergeführt. Es ergab sich hiebei mit Sicherheit, dass aus dem rohen Chlorierungsproducte des *o*-Nitrotoluols eine Chloranthranilsäure in beträchtlicher Menge erhalten werden konnte, welcher die Stellung 2:4 zukommt. Mithin finden sich also auch in dem Chlorierungsproducte des *o*-Nitrotoluols entgegen den Angaben von Janson neben dem 2:6 Producte auch noch beträchtliche Mengen 2:4 Chlornitrotoluol.

Chlorierung von *o*-Nitrotoluol.

50 g reines (bei 215 bis 218° destilliertes)¹ *o*-Nitrotoluol wurden in einem sorgfältig getrockneten Kölbchen mit 10 g Antimonpentachlorid zusammengebracht und ein äußerst trockener Chlorstrom eingeleitet. Während der Chlorierung wurde streng nach der Vorschrift des Patent² durch äußerliche Wasserkühlung dafür Sorge getragen, dass die Temperatur nicht über 40° steigt. Das Product wurde dann mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Natronlauge gewaschen, sowie behufs Reinigung einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierauf wurde mit einer Kältemischung von Eis und Salpeter (bis -25° C.) gekühlt. Indessen konnte erst nach mehrmonat-

¹ Berl. Ber., XXIV, 1987.

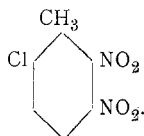
² D. R. P. 107505.

lichem Stehen in der Winterkälte die Abscheidung des 2:6 Chlornitrotoluols in fester Form vom Schmelzpunkte 37° constatirt werden. In einem Fraktionierkölbchen destillirt geht dasselbe bei 238° C. über und erstarrt in der Vorlage zu strahlenförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkte 36 bis 37° C. Das 2:4 Chlornitrotoluol verblieb zwar in flüssiger Form, konnte aber durch die Bestimmung des Siedepunktes und Überführung in die 2:4 Dichlorbenzoesäure mit Sicherheit identificirt werden. Das rohe Chlorierungsproduct wurde noch fractionirt und der Theil, welcher bei 238 bis 242° übergeht (90% des Ganzen), der weiteren Untersuchung unterworfen.

Ein ebenso dargestelltes Präparat erhielt ich durch die Liebenswürdigkeit der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, der ich an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Was die Constitution des auf diesem Wege erhaltenen Chlor-*o*-Nitrotoluols betrifft, so konnte man nach den für die Einwirkung von Chlor auf disubstituierte Benzolderivate geltenden Regeln erwarten, dass durch directe Chlorierung von *o*-Nitrotoluol 4-Chlor-2-Nitrotoluol neben 6-Chlor-2-Nitrotoluol entstehen würde. Ersteres wurde bereits nach zwei Methoden dargestellt, und zwar durch Ersatz der Nitrogruppe gegen Chlor im 2-4-Dinitrotoluol¹ und zweitens durch Nitrieren von *p*-Chlortoluol² (lange Nadeln vom Schmelzpunkte 38°, Siedepunkt 239 bis 240° bei 718 *mm*). Thatsächlich entsteht bei der Chlorierung in der geschilderten Weise ein Gemisch der beiden Metasubstitutionsproducte.

Nitrierung zu Dinitrochlortoluol:



Zu 20 g *o*-Chlor-*o*-Nitrotoluol wurden 40 g concentrirter Schwefelsäure und 20 g rauchende Salpetersäure unter Eis-

¹ Beilstein und Kuhlberg, Ann., 158, 336.

² Goldschmiedt und Hönig, Berl. Ber., XIX, 2440 (1886); vergl. Wroblewski, Ann., 160, 203, Engelbrecht, Berl. Ber., VII, 797.

kühlung vorsichtig eingetragen und hierauf circa 12 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich ein Dinitrochlortoluol theils ölförmig, theils in Krystallen abgeschieden. Es wurde mit Wasser verdünnt, letzteres abgegossen, dann erst mit verdünnter Natronlauge und schließlich noch mit Wasser gut gewaschen und bis zur halbfesten Consistenz abgekühlt. Das Product wurde, auf Thon gestrichen, nach mehrstündigem Stehen fest; aus Alkohol krystallisiert bildet es schöne weiße, etwas gelbstichige Tafeln vom Schmelzpunkte 106° C.

Erste Analyse.

0·1670 g Substanz ergaben nach Dumas $19\cdot2$ cm^3 Stickstoff bei 20° C. und 750 mm .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_5N_2O_4Cl$	Gefunden
N	12·90	12·97

Zweite Analyse.

0·1670 g gaben bei der Verbrennung 0·2406 g Kohlensäure und 0·0390 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_5N_2O_4Cl$	Gefunden
C	38·80	39·27
H	2·30	2·58

Krystallmessung.

Herr Hofrath Prof. v. Lang hatte die Güte eine Messung der Krystalle vorzunehmen und theilt hierüber Folgendes mit:

»Die Krystalle haben größtentheils die Form dünner Nadeln, gebildet durch die Prismenflächen (110), ihre Enden sind aber nicht messbar. Doch fanden sich auch einzelne plattenförmig ausgebildete Krystalle, an denen die krystallographische Bestimmung ausgeführt werden konnte. Dieselben sind rechtwinkelige, ganz dünne Tafeln (100), welche durch die Flächen (110) und senkrecht darauf durch die Flächen (101) und (001)

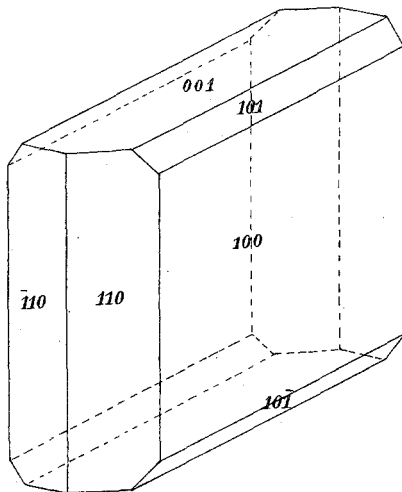
zugeschärft sind. Die Krystalle gehören ins rhombische System, ihr Axenverhältnis

$$a : b : c = 1 : 0.667 : 1.015.$$

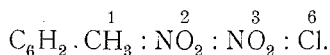
Die Ortho-Stellung der zweiten Nitrogruppe im Dinitrochlortoluol scheint aus folgenden Thatsachen hervorzugehen:

1. Durch Kochen des Dinitrochlortoluols mit Kalilauge, sowie mit Anilin erleidet der Körper keine Veränderung.

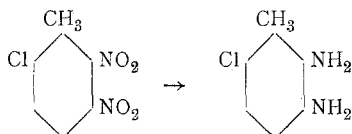
2. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird das Dinitrochlortoluol in ein Chlortoluylendiamin übergeführt, welches die für die Metadiamine so charakteristische gelbe Farbenreaction mit salpetriger Säure nicht zeigt. Mit Dioxyweinsäure entsteht ein



gut charakterisiertes Azin; eine solche Verknüpfung kann aber nur durch zwei orthoständige Stickstoffatome, beziehungsweise Amidogruppen bewirkt werden. Dem Dinitrochlortoluol muss demzufolge nachstehende Constitutionsformel zukommen:

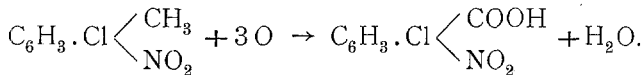


Reduction zu Chlortoluylendiamin:



5 g reines Dinitrochlortoluol (Schmelzpunkt 106°) wurden mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Zusatz von etwas metallischem Zinn unter allmählichem Erwärmen und stetem Rühren reducirt. Nach Vollendung der Reaction lässt man erkalten;

an dem Rückflusskühler gut angepassten Kolben, welcher Verschluss behufs besserer Dichtung überdies noch mit etwas feuchtem Gipsbrei überstrichen wurde, durch circa 60 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Die beim Kochen entweichenden Stickoxyde wurden in Kalilauge abgeleitet.



Nach circa 3 bis 4 Tagen wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda schwach alkalisch gemacht, das unangegriffen gebliebene Chlor-*o*-Nitrotoluol mittels Äther extrahiert, die ätherische Flüssigkeit abgelassen, die wässrige Lösung behufs Entfernung des Äthers erwärmt und schließlich behufs Entfernung der letzten Spuren des Chlor-*o*-Nitrotoluols durch ein nasses Filter filtriert. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert; es schied sich die Chlor-*o*-Nitrobenzoesäure ölig ab, welche ausgeäthert und in alkoholischer Lösung durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas verestert wurde. Hatten wir es im vorliegenden Falle, wie aus den Angaben von Alfred v. Janson, D. R. P. 107505, hervorgeht, ausschließlich mit einem 2:6-Chlornitrotoluol zu thun, dann war nach der Victor Meyer'schen Veresterungsregel eine Esterbildung gänzlich ausgeschlossen;¹ da aber aus der auf erwähnte Weise erhaltenen Chlornitrobenzoesäure eine Esterbildung, in beträchtlichen Mengen sogar, vor sich gieng, konnten die Angaben von Alfred v. Janson im citierten Patente nicht vollinhaltlich bestätigt werden.

Der auf erwähnte Weise dargestellte Ester wurde behufs Trennung von der unangegriffen gebliebenen 2:6-Säure weiter behandelt. Der Alkohol wurde eingedampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen und behufs Entfernung der 2:6-Säure mit einer concentrirten Sodalösung ausgeschüttelt. Die ätherische Esterlösung wurde, um den Äther zu verjagen, erwärmt und durch Kochen mit einem Gemische von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser verseift, erkalten

¹ V. Meyer und Benfey, Berl. Ber., XXVIII (1895), S. 182.

gelassen, wobei sich die 2:4-Chlornitrobenzoesäure krystallinisch ausschied. Es wurde über Asbest filtriert und aus einem Gemische von Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Schöne rhombische Prismen, Schmelzpunkt 140 bis 142° (138 bis 139°).¹

6:2-Chlornitrobenzoesäure.

5 g reines *o*-Chlor-*o*-Nitrotoluol wurden mit 17 cm³ Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) circa 8 Tage lang am Rückflusskühler gekocht. Die sich in weißen Nadeln ausscheidende Säure zeigt, aus Benzol krystallisiert, den bereits von Lawson und Green angegebenen Schmelzpunkt 161°. Da keinerlei analytische Daten über die Säure in der Literatur zu finden waren, wurde eine Verbrennung und Chlorbestimmung vorgenommen.

- I. 0·1540 g Substanz gaben 0·2342 g Kohlensäure und 0·0296 g Wasser.
 II. 0·1810 g Substanz gaben nach Carius 0·1275 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₇H₄O₄ClN</u>	Gefunden
C	41·68	41·47
H	1·98	2·13
Cl	17·61	17·41

Saure Reduction des Chlor-*o*-Nitrotoluols.

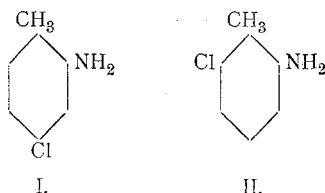
50 g Chlor-*o*-Nitrotoluol wurden in eine Lösung von äquivalenten Mengen Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure unter Zusatz von etwas metallischem Zinn in äußerst kleinen Portionen eingetragen. Anfangs wurde 2 bis 3 Minuten am Wasserbade erwärmt und hierauf die Reaction durch kräftiges Umschütteln und Zusatz von etwas metallischem Zinn in Gang erhalten. Zum Schlusse der Reaction wurde noch eine halbe

¹ Varnholt, J. f. prakt. Chemie (2), 36, 30; Claus, Kurz, J. f. prakt. Chemie (2), 37, 198; Grohmann, Berl. Ber., XXIV, 3814.

Stunde über freier Flamme gekocht und sodann erkalten gelassen. Es scheidet sich das Zinndoppelsalz in Form schöner silberglänzender Blättchen ab, welches abfiltriert, getrocknet, mit einem Überschusse von Ätznatron behandelt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Dabei geht das Chlortoluidin als farbloses Öl über, das im Scheidetrichter vom Wasser abgelassen und, über Chlorcalcium getrocknet, bei 238 bis 240° C. siedet; Ausbeute 70%.

Chlortoluidine.

Das aus dem Chlorierungsgemische erhaltene Chlortoluidin ist ein Gemisch der beiden Monochlortoluidine von den Formeln:



p-Chlor-*o*-Toluidin, welches hauptsächlich in den letzten Antheilen der Wasserdampfdestillation enthalten ist, wurde bereits von Goldschmidt und Hönig,¹ sowie von Claus und Stapelberg² als ein bei 237°, 722 *mm* siedendes (Claus und Stapelberg 246°) farbloses Öl beschrieben, welches in der Kälte zu einer krystallinischen Masse vom Schmelzpunkte 21 bis 22° (Claus und Stapelberg 16 bis 18°) erstarrt. Über das mit Wasserdämpfen etwas leichter flüchtige *o*-Chlortoluidin liegen nur sehr dürftige Angaben vor. Diese Base wurde von Hönig³ als eine Flüssigkeit isoliert, die auch in einer Kältemischung von Schnee und Eis nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Um dieselbe ganz rein zu erhalten, wurden 50 g bei 36 bis 37° schmelzendes 6:2-Chlornitrotoluol entsprechend aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 41.5 g 6:2-Chlortoluidin vom Siedepunkte 242 bis 244° C. Es gelingt übrigens, die

¹ Berl. Ber., XIX (1886), 2441.

² Ann., 274 (1893), 286.

³ Berl. Ber., 20 (1887), 2417.

beiden Toluidine auch mittels ihrer verschiedenen schmelzenden Acetylderivate zu trennen. Über den Schmelzpunkt des 4-Chloracetoluids weichen die Angaben der Literatur sehr von einander ab. Goldschmidt und Hönig¹ haben den Körper in Form weißer Blättchen vom Schmelzpunkte 130 bis 131° gewonnen, während Claus und Stapelberg² dieselbe Substanz durch Chlorierung von *o*-Acetoluid, jedoch vom constanten Schmelzpunkte 140° erhielten. (Siehe auch Dr. Hugo Erdmann, Präparatenkunde [1893], S. 442, constanter Schmelzpunkt von 140°, sowie Engelbrecht, Berl. Ber., 7 [1874], S. 797 [Schmelzpunkt 139 bis 140°]).

Acetylierung.

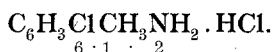
6-Chloracetoluid wurde von Hönig³ als bei 136° schmelzend beschrieben. Anscheinend hatte er noch Spuren von *p*-Chloracetoluid beigemischt, indem das aus ganz reinem 6-Chlor-2-Nitrotoluol gewonnene Product bei 157° schmilzt, während die aus einem Gemische der beiden isomeren Chloroluidine erhaltene Substanz erst nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin einen constanten Schmelzpunkt von 157° aufwies.

Das Acetylproduct wurde durch Digerieren mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Es tritt hierbei Temperaturerhöhung ein, und nach dem Erkalten scheidet sich das Acetylchloroluid in fester Form ab, welches nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser und schließlich aus einem Gemische von Benzol und Ligroin in Form schöner, silberglänzender Nadeln erhalten wurde und einen Schmelzpunkt von 156 bis 157° zeigte. Es ist in Alkohol und Benzol leicht löslich, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem. Zur weiteren Charakterisierung des 6-Chloroluidins, erhalten durch Reduction reinen, bei 37° schmelzenden *o*-Chlor-*o*-Nitrotoluols, wurden einige bisher noch nicht beschriebene Derivate desselben dargestellt.

¹ Berl. Ber., 19, 2441.

² Ann., 274, 286.

³ Berl. Ber., 20, 2417.

6:2-Chlortoluidinchlorhydrat:

Behufs Darstellung desselben wurde das Chlortoluidin mit verdünnter Salzsäure versetzt, mit Wasser verdünnt, abfiltriert, getrocknet und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schöne, silberhelle, glänzende Blättchen, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Im Capillarrohre erhitzt, zersetzt sich das Salz bei 250 bis 252° C.

Analyse.

0·3130 g Substanz gaben nach Carius 0·5005 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_8\text{ClN} \cdot \text{HCl}$	Gefunden
Cl	39·79	39·49

Platindoppelsalz.

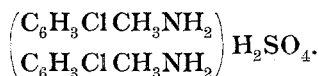
Durch Zusatz einer concentrirten Platinchloridlösung erhalten, stellt dasselbe, aus Wasser krystallisiert, schöne, goldgelbe, glänzende Tafeln vor.

Analyse.

0·2050 g Substanz gaben beim Glühen 0·0580 g Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$	Gefunden
Pt	28·04	28·29

6:2-Chlortoluidinsulfat:

Wurde durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum Chlortoluidin erhalten, hierauf abfiltriert, getrocknet und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Silberglänzende Kryställchen,

leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und heißem Wasser, unlöslich in Äther. Im Capillarrohre erhitzt, schmelzen dieselben unter gleichzeitiger Zersetzung zwischen 252 bis 256° C.

Analyse.

0·3015 g Substanz gaben nach Carius 0·1935 g BaSO₄.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₄H₁₈O₄N₂Cl₂S</u>	Gefunden
S	8·41	8·85

Das Nitrat wurde durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu einem kleinen Theile von Chlortoluidin, Filtrieren, Waschen, Trocknen und Umkrystallisieren aus heißem Wasser dargestellt und bildet silberglänzende Blättchen.

Das Oxalat konnte durch Zusatz einer Lösung von Oxalsäure zum Chlortoluidin, Filtrieren, Waschen und Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhalten werden. Sehr feine, silberweiße Blättchen.

Benzoyl-6-Chlortoluidin: C₆H₃ClCH₃NH·CO·C₆H₅.

4 g Chlortoluidin wurden mit einem kleinen Überschusse von Benzoylchlorid versetzt; es schied sich sofort bei großer Temperaturzunahme das Chlorbenzoyltoluidin als fester Körper ab, welcher aus Alkohol umkrystallisiert, prachtvolle, glänzende Nadeln lieferte. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; Schmelzpunkt 170 bis 171°.

Analyse.

0·1795 g Substanz gaben 0·4487 g Kohlensäure und 0·0781 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₄H₁₂NOCl</u>	Gefunden
C	68·47	68·17
H	4·89	4·83

Oxydation von 4-Chloracetyluid mit Permanganat zu 4:2-Chloranthranilsäure.

Um die Stellung des Chlors im Chlortoluoluid nachzuweisen, wurde versucht, vom Chloracetyluid zur entsprechenden Chloranthranilsäure und von dieser durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor zur bekannten 2:4-Dichlorbenzoesäure zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurden 2.5 g des 4-Chloracetyluids in 300 cm³ heißem Wasser gelöst und unter Zusatz von 5.2 g krystallisiertem Magnesiumsulfat, sowie 7.3 g Kaliumpermanganat bei einer Temperatur von 80 bis 85° durch circa 2½ Stunden oxydiert.¹ Das Magnesiumsulfat bietet den Vortheil, das im Verlaufe der Reaction bei der Verwendung von Permanganat sich bildende Alkali zu Alkalisulfat und die Reaction nicht weiter störendes, unlösliches Magnesiumoxyd umzusetzen. Hierauf wurde eingedampft und die gebildete Chloracetanthranilsäure mit verdünnter Schwefelsäure in Form eines schneeweißen voluminösen Niederschlages gefällt, filtriert, getrocknet und aus heißem Wasser umkrystallisiert, schmilzt dieselbe bei 214°.

Die so erhaltene 4:2 Chloracet-Anthranilsäure wurde behufs Verseifung mit concentrirter Salzsäure gekocht und schließlich bis zur Trockene eingedampft, das gebildete Chlorhydrat mit heißem Wasser aufgenommen und die freie Säure mit einer Lösung von essigsaurem Natron gefällt, abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet schöne hellbraune Nadelchen vom Schmelzpunkte 235 bis 236°.

Das charakteristische Kupfersalz wurde durch Erwärmen der 4:2-Chloranthranilsäure mit verdünnter Salzsäure und Zusatz von Kupfervitriollösung als ein flockiger, zeisiggrüner Niederschlag dargestellt, der nur äußerst schwer krystallisierbar ist.

Das Silbersalz wurde durch Auflösen von Chloranthranilsäure in Ätzzammoniak, Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd

¹ Analog der Vorschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Darstellung von Acetantranilsäure durch Oxydation von Acet-*o*-Toluidid; D. R. P. 94629 (Friedländer, IV, 146).

und Wegdampfen des Ammoniaks dargestellt; dunkelbrauner, krystallinischer, flockiger Niederschlag, welcher behufs Entcarboxylierung, um zum entsprechenden Chloranilin zu gelangen, einer trockenen Destillation unterworfen wurde; es schied sich hierbei ein neutrales Öl ab, allein dasselbe war weder in Salzsäure löslich, noch zeigte es andere Reactionen, die dem Chloranilin zukommen. Die Chloranthranilsäure gibt mit 2-naphtol-3:6-disulfosaurem Natron (*R*-Salz) gekuppelt einen prachtvoll rothen, in Wasser schwerlöslichen Farbstoff.

Analyse.

- I. 0·1399 g Substanz gaben 0·2505 g Kohlensäure und 0·0430 g Wasser.
 II. Chlorbestimmung: 0·1790 g Substanz gaben nach Carius 0·1490 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6O_2NCl$	Gefunden
C	48·97	48·89
H	3·49	3·38
Cl	20·70	20·59

Diazotierung und Überführung in 2:4-Dichlorbenzoesäure.

Da der Weg durch trockene Destillation des Silbersalzes zum entsprechenden Chloranilin nicht zu dem gewünschten Ziele führte, wurde behufs Erbringung des Constitutionsnachweises 1 g der in der erwähnten Weise erhaltenen Chloranthranilsäure diazotiert und nach Sandmeyer mit concentrirter Salzsäure und frisch bereitetem Kupferchlorür behandelt. Die Reaction schien schon in der Kälte vor sich gegangen zu sein, was an dem heftigen Schäumen des Reaktionsgemisches zu erkennen war. Hierauf wurde aufgeköcht, die abgeschiedene Dichlorbenzoesäure abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das Product stellt hellbraune, unzersetzt sublimierbare Nadeln vom Schmelzpunkte 155 bis 156° dar.

Esterifizierung.

Die so erhaltene Dichlorbenzoesäure, welche bereits von Lellmann und Klotz¹ auf anderem Wege durch Erhitzen von 2:4-Dichlortoluol mit verdünnter Salpetersäure (auf 140°) dargestellt und beschrieben ist, wurde hierauf in absolutem Alkohol gelöst und durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas verestert. Wäre die Säure eine *o-o*-substituierte, so dürfte sie nach Victor Meyer keinen Ester geben, während sie als 2:4-Dichlorbenzoesäure normalerweise einen Ester lieferte, welcher nach dem Abdampfen des Alkohols, Extrahieren mit Äther, Schütteln der ätherischen Flüssigkeit mit Sodalösung, Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten und Abdampfen des Äthers als ein angenehm riechender Körper sich charakterisieren ließ.

Derselbe wurde sodann in verdünntem Alkohol gelöst, durch Kochen mit Kalilauge verseift und nach völligem Verjagen des Alkohols die zurückgewonnene Säure aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schöne, flockig angeordnete, weiße Nadelchen vom scharfen Schmelzpunkte 158°, wie sie auch die von Lellmann und Klotz durch Erhitzen von 2:4-Dichlortoluol mit verdünnter Salpetersäure erhaltene Dichlorbenzoesäure zeigt.

Oxydation von 6-Chloracettoluid mit Permanganat zu 6:2Chloranthranilsäure.

In gleicher Weise wie das 4-Chloracettoluid wurde versucht, das 6-Chloracettoluid in die entsprechende Chloranthranilsäure überzuführen. Es wurde dabei folgendermaßen verfahren: 12 g reines 6-Chloracettoluid vom Schmelzpunkte 157° wurden unter Erwärmung in 1½ l Wasser gelöst und bei Gegenwart von 25 g Magnesiumsulfat und Zusatz von 36 g Kaliumpermanganat unter Einhaltung einer Temperatur von 80 bis 85° unter Zuhilfenahme eines Rührwerkes oxydiert. Die entstehende 6-Chloracetanthranilsäure bildet, aus heißem Wasser krystallisiert, schöne, weiße, glänzende Nadeln vom Schmelz-

¹ Ann., 231, 316.

punkte 215°. Man verseift hierauf mit concentrirter Salzsäure. Die neue Säure ist durch besondere Leichtlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln charakterisiert. Das salzsaure Salz ist sehr leicht erhältlich und krystallisiert aus heißer Salzsäure in gut ausgebildeten, langen, weißen Nadeln, welche sich, im Capillarrohre erhitzt, bei 195° unter Salzsäureabspaltung zersetzen. Die freie Säure scheidet sich bei vorsichtigem Abstumpfen einer concentrirten Lösung des salzsauren Salzes mit der berechneten Menge Natriumbicarbonat in weißen Flocken ab. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig äußerst leicht löslich. Aus Benzol krystallisiert, bildet sie feine gelblichweiße Nadeln vom Schmelzpunkte 146 bis 147°. Bei einem Versuche zur Entcarboxylierung konnte *m*-Chloranilin erhalten werden, welches durch das von Beilstein und Kurbatow¹ beschriebene Acet-*m*-Chloranilid (weiße Nadeln, aus Ligroin krystallisiert, vom Schmelzpunkte 72° C.) identificiert wurde.

Analyse.

I. 0·1611 g Substanz gaben 0·2871 g Kohlensäure, 0·0550 g Wasser.

II. 0·1765 g Substanz gaben nach Carius 0·1480 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6O_2NCl$	Gefunden
C	48·97	48·60
H	3·49	3·79
Cl	20·70	20·76

Diazotierung zur 2 : 6 Dichlorbenzoesäure.

1 g der auf diese Weise erhaltenen 6 : 2 Chloranthranilsäure wurde in salzsaurer Lösung unter Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit mit frisch vorbereitetem Kupferchlorür behandelt, wobei die Masse heftig aufschäumt. Die entstandene Säure wurde durch Ausschütteln mit Benzol in Form gelber, durchsichtiger, rhombischer Tafeln vom Schmelzpunkte 133 bis 134°

¹ Ann., 182, 104.

erhalten und erwies sich mit der bereits durch Oxydation von 2:6-Dichlortoluol erhaltenen Dichlorbenzoesäure¹ identisch, woraus sich auch die Constitution der beschriebenen Chlor-anthranilsäure ergibt.

Dichlortolidin.

Bei dem Interesse, welches das Dichlortolidin für die Technik zur Darstellung von echten Wollfarbstoffen (D. R. P. 81915)² gefunden hat, erschien im Anschlusse an die Untersuchung über Chlor-*o*-Nitrotoluol ein erneutes Studium der Darstellung dieser Base sowie der dabei mitentstehenden Producte am Platze. Als Grundlage diente hiezu das D. R. P. 82140.³

Alkalische Reduction von *o*-Chlor-*o*-Nitrotoluol.

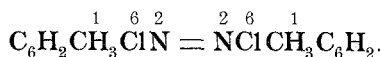
Zu diesem Behufe wurde *o*-Chlor-*o*-Nitrotoluol vom Schmelzpunkte 37° nach der Vorschrift von E. Erdmann⁴ mit Zinkstaub und Natronlauge reducirt. Die Reaction verläuft recht stürmisch, weshalb es nothwendig erscheint, während der Operation von Zeit zu Zeit zu kühlen. Sobald nach längerem Umschütteln keine Erwärmung des Reactionsgemisches mehr wahrnehmbar ist, wird vom Zinkat abfiltrirt, dieses mit Alkohol extrahirt und der alkoholische Extract mit dem Hauptfiltrate vereinigt. Die nach der Verjagung des Alkohols zurückbleibende und durch das Vorhandensein des Azokörpers rothgefärbte Flüssigkeit wird mit überschüssiger concentrirter Salzsäure in der Wärme versetzt, wobei das Chlortolidin und Dichlortolidin als salzsaure Salze gefällt werden; man lässt erkalten und filtrirt ab. Der Niederschlag wird behufs Isolierung der Chlorhydrate vom Azokörper mit heißem Wasser behandelt, wobei jene in Lösung gehen, während der Azokörper ölförmig am Boden zurückbleibt und beim Erkalten fest wird.

¹ Schultz, Ann., 187, 269 (Schmelzpunkt 126°), Claus und Stavenhagen, Ann., 269, 228 (Schmelzpunkt 132 bis 133°).

² Friedländer, B. IV, S. 712.

³ Friedländer, B. IV, S. 74.

⁴ Zeitschrift für angewandte Chemie, 1893, 163.

***o-o*-Dichlorazotoluol;**

Dieses wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol in orangeroth gefärbten prismenförmigen Nadeln vom Schmelzpunkte 153 bis 154° erhalten. Schwer löslich in Alkohol.

Analyse.

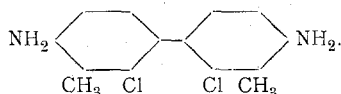
0·1180 g Substanz gaben 11·2 cm^3 bei 21° und 752 mm = 12·613 mg N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2$	Gefunden
N	10·05	10·68

Aus der Mutterlauge wurde nach längerem Stehen noch ein krystallinischer Körper, vermuthlich das Azooxyproduct gewonnen, das aber selbst nach öfterem Umkrystallisieren aus Ligroin und Alkohol analysenrein nicht isoliert werden konnte.

Das die salzsauren Salze des Chlortoluidins und Dichlortoluidins enthaltende Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und der Rückstand behufs Isolierung des Chlortoluidins vom Dichlortoluidin in einem Überschusse von Natronlauge einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Chlortoluidin als farbloses Öl übergeht. Es gelang diesen Körper durch den Schmelzpunkt seines Acetylderivates (157°) als das bereits beschriebene 1 : 2 : 6 Chlortoluidin zu identificieren.

***o-o*-Dichlortoluidin:**

Der bei der Wasserdampfdestillation hinterbleibende Rückstand wurde mit Wasser gut gewaschen und unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure (bis zur schwach sauren Reaction) in heißem Wasser gelöst, von den beigemengten Verunreinigungen abfiltrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich mit

überschüssiger concentrirter Salzsäure das Dichlortolidinchlorhydrat in Form weißer Nadelchen ab, aus welchen das freie im D. R. P. 82140 und 97101 bereits beschriebene Dichlortolidin, nach dem Abfiltrieren und Lösen in heißem Wasser, durch Fällen mit Ammoniak, als weiße, krystallinische Masse erhalten wurde.

Die freie Base ist sehr unbeständig und erleidet bereits beim Trocknen an der Luft eine wesentliche Veränderung. Sie ist leicht löslich in Alkohol, fällt auf Zusatz von Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert beginnt das Dichlortolidin im Capillarrohre erhitzt bei 192° zu erweichen, um bei 197° zu schmelzen.

Das Chlorhydrat ist in Alkohol und, im Gegensatz zum Tolidinchlorhydrat, in Wasser leicht löslich, unlöslich in Eisessig und Benzol.

Das Sulfat bildet ein weißes Krystallpulver, dessen Farbe sich bereits im trockenen Zustande an der Luft schwach bräunte. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Das Salz gibt mit Chlorkalk und Bromwasser einen gelbbraunen, mit Kaliumbichromat einen schmutziggrünen Niederschlag. Mit Eisenchlorid erhält man eine rothviolette Farbenreaction. Der aus dem beschriebenen diazotierten Dichlortolidinchlorhydrat durch Copulation mit Naphtionsäure erhaltene, schöne, baumwollziehende, gelbrothe Farbstoff ist in Wasser leicht löslich und wird mit Salzsäure blauviolett.

Im experimentellen Theile der vorliegenden Arbeit hatte ich mich der Unterstützung des Herrn Isidor Pöllak zu erfreuen, dem ich an dieser Stelle besten Dank sage.
