5. Nitrirung der m-Chlor-p-toluylsäure ;

von *Ad. Claus* und *Ph. Böcher* *).

Während in der o-Chlor-p-toluylsäure für die weitere Substitution die beiden m-Stellungen zum Carboxylrest von allen drei bereits vorhandenen Substituenten in nahezu gleicher Weise bevorzugt sind, die zweite, einer Substitution noch zugängliche o-Stellung dagegen von keiner derselben orientirt ist, und die Nitrirung der (2)-Chlor-p-toluylsäure, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt ist, in der That in der vollständigsten Uebereinstimmung mit dieser theoretischen Betrachtung verläuft, läßt sich die Prognose für die Nitrirung, wie für die weitere Substitution überhaupt, bei der m-Chlor-p-toluylsäure weniger leicht stellen. Denn in dieser Verbindung stehen sich für die Einführung eines neuen Substituenten das Chloratom einerseits, das Carboxyl und das Methyl andererseits, mit ihrer Orientirung entgegen und nach unseren heutigen Kenntnissen läßt sich a priori nicht entscheiden, wenigstens nicht sicher vorhersagen, welcher der beiden Gegensätze bei der Reaction der dominirende sein wird. So weit die neueren, im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen schon jetzt einen allgemeinen Schluß gestatten, scheint die Sache unter derartigen Umständen auch gar nicht so einfach zu sein; sondern neben der Natur und den gegenseitigen Beziehungen der einzelnen vorhandenen Substituenten dürfte auch die Natur des neu einzuführenden Substituenten bei solchen Orientirungsgegensätzen mehr wie sonst im Allgemeinen zur Geltung kommen. Jedenfalls wird man die in dieser Hinsicht bei der Einführung einer Nitrogruppe gemachten Erfahrungen nicht ohne Weiteres als

*) *Phil. Böcher* : Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891.

maßgebend für den Eintritt anderer Substituenten übertragen dürfen, wie ja bekanntlich schon bei der einfachen Nitrirung der Benzoëssäure oder des Nitrobenzols von einer präzisen Orientirung in dem Sinn, wie bei ähnlichen einfachen Substitutionen anderer Substituenten, nicht die Rede sein kann! — Demgemäß sollen sich auch die folgenden Betrachtungen zunächst nur mit dem Nitrirungsprozeß beschäftigen. —

Die Orientirung durch die Carboxylgruppe allein reicht nicht aus, um beim Nitriren der Benzoëssäure die Substitution ausschließlicly in die von diesem Rest bevorzugte m-Stellung zu dirigiren, vielmehr muß sie auch die Entstehung der o-Nitrobenzoëssäure in beträchtlicher, sowie die der p-Nitrobenzoëssäure wenigstens in geringer Menge neben der m-Verbindung zulassen. In der p-Toluylsäure liegen die Verhältnisse schon anders: Die Unterstützung, welche die Methylgruppe der Substitution in der m-Stellung zum Carboxyl, als ihrer o-Stellung, leistet, ist genügend, um die Nitrirung auf die m-Stellung zu concentriren und die Bildung wenigstens nachweisbarer Mengen von o-Nitroderivat auszuschließen! In der m-Nitro-p-toluylsäure ist es nun analog, wie in der o-Chlor-p-toluylsäure: auch der dritte Substituent harmonirt in seiner Orientirung mit dem Carboxyl und darum entsteht beim Weaternitriren der m-Nitro-p-toluylsäure ausschließlicly die Di-m-Dinitro-p-toluylsäure. — Wesentlich anders steht es mit den Orientirungsverhältnissen in der m-Chlor-p-toluylsäure! Nach dem Gesagten wird man sich jedoch nicht darauf beschränken dürfen, in Betracht zu ziehen, daß das Chloratom der m-Orientirung der Carboxylgruppe entgegenwirkt und dieselbe abschwächt etwa so weit, wie sie durch die Methylgruppe gestärkt war; sondern für die Nitrirungsvorgänge muß direct und positiv in Rechnung gezogen werden,

dafs die Carboxylgruppe, wie uns die Reaction der Benzoë-säure lehrt, die Einführung des Nitrorestes in ihre *o*-Stellung nicht unbeträchtlich begünstigt oder wenigstens gestattet : Und für die Beurtheilung der Orientirungsverhältnisse in der (3)-Chlor-(4)-methyl-benzoësäure, speciell für die von dem Chloratom orientirten Stellen (6) und (2) — das sind ja eben die beiden *o*-Stellen des Carboxyls — und für ihre Substitution beim Nitriren wird gerade diese Erwägung von ausschlaggebender Bedeutung sein! Dafs also alle drei möglichen Mononitroderivate beim Nitriren der *m*-Chlor-*p*-toluylsäure zu erwarten sind, wird hiernach einer weiteren Ausführung ebensowenig benöthigen, wie die Schlufsfolgerung, dafs die Stelle (2) im folgenden Schema :

die schlechtest orientirte ist, dafs also die durch ihre Substitution sich ableitende (2)-Nitro-(3)-chlor-*p*-toluylsäure jedenfalls in der untergeordnetsten Menge entstehen wird. In Betreff der beiden anderen Stellen : (5) und (6), wird man zweifelhaft sein können, welcher die bessere Orientirung zukommt, mit anderen Worten : ob die Summe aus *m*-Orientirung des Carboxyls + *o*-Orientirung des Methyls — oder die Summe aus *o*-Orientirung des Carboxyls + *p*-Orientirung des Chlors für die Nitrirung die gröfsere ist! Unsere Untersuchungen haben auf das schlagendste zu Gunsten der letzteren Orientirungssumme entschieden und die von uns erhaltenen Resultate resumiren sich kurz in den folgenden zwei Sätzen :

Es entstehen immer die drei Mononitroderivate nebeneinander ; und zwar entsteht die (6)-Nitro-(3)-chlor-*p*-toluylsäure in grösster Menge, etwa 60 bis 70 pC. der ganzen

Ausbeute ausmachend; das (5)-Nitroderivat macht nur einen kleinen Theil der Ausbeute, etwa 20 bis 30 pC. aus, während die (2)-Nitroverbindung nur in der Menge von etwa 5 bis 10 pC. erhalten wird. — Soweit unsere Versuche reichen, üben Abänderungen der Versuchsbedingungen innerhalb der Grenzen, in denen die Nitrirung einen günstigen Verlauf hat, einen wesentlichen Einfluss auf das Resultat nicht aus: Doch behalten wir uns weitere Untersuchungen in dieser Richtung noch vor.

a.o.-Nitro-m-chlor-p-toluylsäure,

Da uns die ersten Vorversuche, die wir mit dem Nitriren der m-Chlor-p-toluylsäure machten, zeigten, dass das entstehende Product ein Gemenge mehrerer Säuren ist, deren Trennung nicht so einfach gelingt, so schien es uns von Wichtigkeit, um einen Anhaltspunkt hierfür zu gewinnen, zunächst einmal eine der zu erwartenden Säuren kennen zu lernen; und daher haben wir die (6)-Nitro-(3)-chlor-p-toluylsäure aus dem entsprechenden Nitrochlor-toluidin durch Austausch des Amidrestes gegen Carboxyl synthetisch dargestellt.

Das *a.o.-Nitro-m-chlor-p-toluidin*: $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_2\text{.NO}_2\text{.Cl.NH}_2$, welches bisher noch nicht bekannt ist, haben wir aus dem m-Chlor-p-acettoluid durch Nitriren und Verseifen des erhaltenen Nitrochloracettoluids gewonnen. Dasselbe krystallisirt aus heißem Alkohol, in dem es leicht löslich ist, in prachtvollen, goldgelben, glänzenden Blättchen, die in derselben Form sublimiren und bei 165° (uncorr.) schmelzen: In heißem Wasser sind sie nur wenig löslich, dagegen mit Wasserdampf leicht flüchtig.

Die Ortsbestimmung für die Nitrogruppe als *p*-ständig zum Chloratom ergibt sich aus der unten gegebenen Definition der aus diesem Toluidin dargestellten Nitrochlor- und Dichlor-*p*-toluylsäure.

	Berechnet	Gefunden
C	45,03	44,92
H	3,75	4,00
Cl	19,02	18,82
N	15,0	15,41.

Das *Acettoluid* : $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_2\text{.NO}_2\text{.Cl.NH.CO.CH}_3$, entsteht leicht und glatt durch Auflösen des *m*-Chlor-*p*-acettoluids in der 6fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 und 5- bis 6-stündiges Stehen der Lösung. — Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich und besitzt die interessante Eigenthümlichkeit, aus dieser Lösung in zwei Krystallformen, nämlich in gelblichen, glänzenden Blättchen und in kleinen Nadeln zu krystallisiren. In der Regel erhält man beide Formen nebeneinander : Sie schmelzen beide übereinstimmend genau bei 113° (uncorr.) und lassen sich nach dem folgenden Princip leicht in einander überführen : Beim schnellen Umkrystallisiren aus der heißen Lösung entstehen Blättchen, beim langsamen Eindunsten der für die Verdunstungstemperatur gesättigten Lösung entstehen (bei bestimmten Temperaturen ?) die Nadeln ; sie lassen sich nicht immer leicht wieder erhalten, dagegen kann man sie mit Leichtigkeit in die Form der Blättchen umwandeln. — Die Entacetylirung geschieht am besten durch Kochen mit wässrig-alkoholischer Kalilauge.

	Berechnet	Gefunden
C	47,32	47,08
H	4,03	4,04
Cl	15,53	15,32.

α.o-Nitro-*m*-chlor-*p*-tolunitril : $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_2\text{.NO}_2\text{.Cl.CN}$. Die Ueberführung des (6)-Nitro-(3)-chlor-*p*-toluidins in die Diazoverbindung gelingt nur äußerst schwierig und kann immer nur für einen kleinen Theil des in Reaction

gebrachten Amins erreicht werden! Am besten reibt man das Toluidin mit dem $2\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht concentrirter Salzsäure an, bringt den möglichst feinen Brei mit Eisstückchen zusammen in einen Kolben und läßt eine etwa 12 procentige Natriumnitritlösung zutropfen. Die gebildete Diazoverbindung geht dabei in Lösung: Man gießt die klare Lösung vom unverändert gebliebenen Salz ab und kocht sie mit Kupfercyanür.

Das Nitril krystallisirt in schönen, großen Tafeln oder platten Säulen, die durchsichtig, in Masse aber bräunlichroth gefärbt erscheinen: Sie sind in Alkohol leicht löslich, sublimiren ohne Zersetzung und schmelzen bei 157° (uncorrigirt).

	Berechnet	Gefunden
N	14,25	14,51.

Die Verseifung des Nitrils geschieht am besten durch Erhitzen desselben mit concentrirter Schwefelsäure im Rohr auf etwa 200° . — Die auf diese Weise erhaltene, anfangs bräunlich gefärbte

(6)-Nitro-(3)-chlor-p-toluylsäure krystallisirt nach dem Reinigen aus Alkohol in farblosen, starken Nadeln, die in derselben Form sublimiren, bei 184 bis 185° schmelzen und in jeder Beziehung übereinstimmen mit der beim Nitriren der m-Chlor-p-toluylsäure erhaltenen Säure vom gleichen Schmelzpunkt.

	Berechnet	Gefunden
N	6,48	6,60
Cl	16,47	16,20.

Wenn man nach beendigter Nitrierung der m-Chlor-p-toluylsäure die Reaktionsmasse in Wasser gießt, so ist nach einigem Stehen eine Krystallmasse ausgeschieden, die nach dem Trocknen in der Regel von 120 bis 170° schmilzt. Wird dieses Gemisch — wir geben hier in Kürze die Trennungsart, die wir nach vielen Versuchen als brauchbar befanden — mit vielem Wasser gekocht, so geht zuerst fast Alles in Lösung, nach einigem Kochen, je nachdem man die richtige Menge

Wasser getroffen hat, scheidet sich ein Oel ab, das zum grofsen Theil aus der bei 159° schmelzenden (5)-Nitrosäure besteht. — Aus der heifs abfiltrirten Lösung fallen dann nach einigem Abkühlen schöne, feste Nadeln aus, die in der Regel direct, oder doch nach einigem Umkrystallisiren, bei 184 bis 185° (uncorr.) schmelzen und die (6)-Nitroverbindung in reinem Zustand repräsentiren: Es ist jedoch immer nur ein bestimmter Theil der vorhandenen Menge dieser Säure, der sich so gewinnen läfst; wenn dieser Theil ausgefallen ist, dann läfst sich überhaupt aus dem Gemisch, wie es in der Mutterlauge ist, auf diesem Wege der Fractionirung etwas Einheitliches nicht mehr erzielen. Man verwandelt das gebliebene Säuregemisch in die Barytsalze und unterwirft diese der fractionirten Krystallisation; dabei gelangt man jedoch nicht etwa leicht zu reinen Salzen, im Gegentheil, auch nach wiederholtem systematischem Fractioniren hat man erst einzelne Fractionen, in denen eine der Säuren in vorwiegender Menge vorhanden ist. Nun scheidet man am besten aus den einzelnen Salzfractionen die Säuren aus, vereinigt diejenigen Portionen der Säuren, welche sich in ihren Schmelzpunkten nahe kommen und erhält nun beim Umkrystallisiren dieser Partien aus Wasser die in ihnen jedesmal vorwiegend vorhandene Säure in einheitlichen Krystallen. Die restirenden Säuregemische müssen dann wieder in derselben systematischen Weise verarbeitet werden. — Auf diese Weise gelingt es, aufser der bei 184 bis 185° schmelzenden noch zwei andere Säuren zu isoliren: die (5)-Nitrosäure vom Schmelzpunkt 159° und die (2)-Nitrosäure vom Schmelzpunkt 211° (uncorr.). — Alle drei Säuren sind in Aceton, Aether und Alkohol sehr leicht, in Petroläther schwer, in Benzol sehr schwer löslich; aber keines dieser Lösungsmittel kann zur Trennung der Säuren mit Erfolg benutzt werden.

Die Analysen der auf dem zuletzt beschriebenen Weg gewonnenen (6) - Nitro - (3) - chlor - p - toluylsäure vom Schmelzpunkt 184 bis 185° gaben folgende Zahlen :

	Berechnet	Gefunden
N	6,48	6,74
Cl	16,47	16,07.

Die folgenden Salze sind immer doppelt aus den auf beide Weisen gewonnenen Säurepräparaten neben einander dargestellt.

Das Baryumsalz : $[\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_2.\text{NO}_2.\text{Cl}.\text{CO}_2]_2.\text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in großen, prachtvollen, durchsichtigen farblosen sechsseitigen Tafeln.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	4,62	4,55
Ba	24,04	24,02.

Das Calciumsalz : $[\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_2.\text{NO}_2.\text{Cl}.\text{CO}_2]_2.\text{Ca}$, in Wasser leicht löslich, krystallisirt in wasserfreien, farblosen, seidenglänzenden Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
Ca	8,52	8,41.

Das Kaliumsalz : $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_2.\text{NO}_2.\text{Cl}.\text{CO}_2\text{K} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, bildet prachtvoll glänzende, dünne über einander gelagerte Blättchen mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3,49	3,25
K	15,38	15,41.

Das Kupfersalz : $[\overset{4}{\text{CH}_3}.\overset{6}{\text{C}_6\text{H}_2}.\overset{3}{\text{NO}_2}.\overset{1}{\text{Cl}.\text{CO}_2}]_2.\text{Cu}$, fällt als in Wasser unlöslicher Niederschlag bei der doppelten Umsetzung eines gelösten Salzes mit Kupfersulfatlösung aus. Das lufttrockene Salz stellt ein wasserfreies Pulver von lebhafter blaugrüner Farbe dar.

	Berechnet	Gefunden
Cu	12,60	12,33.

Zur Feststellung der Ortsbeziehung der Nitrogruppe, als p-ständig zum Chloratom, also o-ständig zum Carboxyl, wurde über die Amidoverbindung die Dichlor-

p-toluylsäure dargestellt. Dieselbe ergab sich als die, schon oben (S. 346) angeführte o-a-m-Dichlor-p-toluylsäure mit dem Schmelzpunkt 187° und damit ist nach der im Vorstehenden angewandten Bezeichnungsart die Stellung (6) für den Nitrorest definitiv und unanfechtbar nachgewiesen. — Uebrigens ist der Eine von uns in Gemeinschaft mit Beysen *), wie weiter unten näher ausgeführt wird, noch auf einem anderen Weg zu dieser Nitrochlor-p-toluylsäure vom Schmelzpunkt 184 bis 185° gelangt. — Aus der, gleichfalls in einer folgenden Abhandlung beschriebenen, von Claus und Joachim **) entdeckten und untersuchten o-a-m-Dinitro-p-toluylsäure entsteht durch partielle Reduction mit Schwefelammonium eine Nitro-amido-p-toluylsäure vom Schmelzpunkt 220°, aus der beim Ersatz des Amids durch Chlor unsere Nitrochlor-p-toluylsäure vom Schmelzpunkt 184° entsteht. Da für die erwähnte Dinitro-p-toluylsäure die p-Beziehung der beiden Nitrogruppen zu einander noch auf anderem Wege — z. B. durch das Verhalten der ihr entsprechenden Diamidoverbindung — festgestellt ist, so liegt damit ein weiterer Beweis für die Constitution unserer (6)-Nitro-(3)chlor-p-toluylsäure vor, während aus diesem Identitätsnachweis andererseits mit gleicher Sicherheit der Schlufs folgt, dafs bei der partiellen Reduction der Dinitrotoluylsäure durch Schwefelwasserstoff die zum Carboxyl m-ständige Nitrogruppe der Reduction anheimfällt.

a. o - A m i d o - m - c h l o r - p - t o l u y l s ä u r e :

$\overset{4}{\text{CH}_3}.\overset{6}{\text{C}_6\text{H}_2}.\overset{3}{\text{NH}_2}.\overset{1}{\text{Cl}}.\overset{1}{\text{CO}_2\text{H}}$. — Zur Reduction der Nitrochlorotoluylsäure verfährt man praktisch auf folgende Weise : Mit einem Brei, den man durch Anrühren von 20 g Eisenpulver mit

*) Inaug.-Dissert., Freiburg i./B. 1891 (noch nicht im Druck erschienen).

**) Jos. Joachim, Inaug.-Dissert., Freiburg i./B. 1890.

10 g Wasser und 1 g rauchender Salzsäure nach einigem Stehen erhält, reibt man 3 g der Nitroverbindung zusammen und erwärmt unter gutem Umrühren 1 bis 2 Stunden auf dem Dampfbad. Sodann trägt man dieselbe in einen Ueberschuß einer kochenden Sodalösung ein, filtrirt von dem ausgeschiedenen braungrünen Niederschlag ab und scheidet aus dem Filtrat die entstandene Amidosäure durch Neutralisiren desselben mit Salzsäure ab. — Nach dem Reinigen wurde die (5)-Amido-(3)-chlor-p-toluylsäure aus alkoholischer Lösung in farblosen Nadeln krystallisirt erhalten, deren Schmelzpunkt gegen 220° liegt. — Die Untersuchung der Säure wurde nicht weiter verfolgt, vielmehr wurde die ganze Ausbeute nach der gewöhnlichen Methode diazotirt und durch weiteres Behandeln mit Kupferchlorür in die entsprechende Dichlorverbindung übergeführt.

Die so erhaltene Dichlor-p-toluylsäure krystallisirt aus Alkohol in den schönen farblosen Nadeln, die bei 187° (uncorrigirt) schmelzen und in jeder Beziehung sich identisch erweisen mit der schon oben (S. 346) beschriebenen o-a.m-Dichlor-p-toluylsäure.

a.m-Nitro-m-chlor-p-toluylsäure,

Wie schon hervorgehoben, entsteht diese Säure bei der Nitrirung der m-Chlor-p-toluylsäure in mittlerer Menge von etwa 20 bis 30 pC. der Ausbeute. — Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in sehr feinen, farblosen, seideglänzenden Nadeln, die bei 159° (uncorrigirt) schmelzen. Aus concentrirten heißen Lösungen scheidet sie sich in Oelform ab, namentlich wenn sie noch nicht ganz rein ist.

	Berechnet	Gefunden
N	6,48	6,69.

Die Definition dieser Säure ist dadurch einwandsfrei gegeben, dafs der Eine von uns in Gemeinschaft mit Beysen aus der durch directes Nitriren der *p*-Toluylsäure dargestellten Di-*m*-Dinitro-*p*-toluylsäure durch Reduction einer Nitrogruppe und Austausch des Amid s in der dabei entstandenen, *m*-Nitro-*m*-amido-*p*-toluylsäure *) gegen Chlor die nämliche Nitrochlor-*p*-toluylsäure mit dem Schmelzpunkt 159° (uncorr.) und genau den angegebenen Eigenschaften erhalten hat! — Um jeden Zweifel an der Identität beider Nitrochlor-*p*-toluylsäuren auszuschliessen, wurden sie beide in die entsprechenden Dichlorverbindungen übergeführt. In beiden Versuchen wurde die nämliche

Di-*m*-Dichlor-*p*-toluylsäure : $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_2\text{.Cl.Cl.CO}_2\text{H}$, erhalten, welche Beysen auch aus der Di-*m*-Dinitro-*p*-toluylsäure auf directerem Weg durch gleichzeitiges Austauschen der beiden Nitrogruppen gegen zwei Chloratome über die unten beschriebene Di-*m*-Diamido-*p*-toluylsäure **) dargestellt hat.

Die (3-5)-Dichlor-*p*-toluylsäure schmilzt bei 188° (uncorrigirt), stimmt also in dieser Beziehung nahezu mit ihrer Isomeren, der (3-6)-Dichlor-*p*-toluylsäure überein; sie unterscheidet sich aber von der letzteren unverkennbar durch ihr Aeusseres, insofern sie aus Alkohol in deutlichen Blättchen krystallisirt und auch beim Sublimiren platte, breite Nadeln bildet. — Ihre eingehendere Untersuchung wird fortgesetzt.

Von der *a,m*-Nitro-*m*-chlor-*p*-toluylsäure wurden zunächst folgende Salze untersucht :

Das Baryumsalz : $[\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_2\text{.NO}_2\text{.Cl.CO}_2]_2\text{.Ba} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, wurde auch von Beysen aus der von ihm dargestellten

*) Schmelzpunkt : 214° (uncorrigirt).

**) Schmelzpunkt : 212° (uncorrigirt).

Säure bereitet. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in kurzen, dicken oder platten Säulen, die zu Büscheln zusammenwachsen und $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten.

	Berechnet	Gefunden	
		Böcher :	Beysen :
H ₂ O	4,55	4,78	4,59
Ba	24,02	23,92	24,10.

Das Calciumsalz : $[\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{NO}_2\cdot\text{Cl}\cdot\text{CO}_2]_2\cdot\text{Ca}$, krystallisirt in rosettenförmig zusammengelagerten, farblosen Nadeln mit gelblich schillerndem Perlmutterglanz. Das Salz ist wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden
Ca	8,52	8,42.

Das Ammoniumsalz bildet feine, kleine glänzende Nadeln, die beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmelzen, und in Wasser sehr leicht löslich sind. — Das Kaliumsalz ist ebenfalls leicht löslich und wurde nur in undeutlichen, weissen, krystallinischen, körnigen Aggregaten erhalten. — Das Silbersalz fällt beim Vermischen der Salzlösungen mit salpetersaurem Silber als weisser, in Wasser unlöslicher, pulveriger Niederschlag.

o-Nitro-m-chlor-p-toluylsäure.

Diese Säure, die, wie gesagt, bei der Nitrirung der m-Chlor-p-toluylsäure in geringster Menge — etwa 5 bis 10 pC. — entsteht, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus solcher Lösung in schönen, farblosen, perlmutterglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 211° (uncorrigirt).

	Berechnet	Gefunden
N	6,48	6,36.

Der Stellungsnachweis für diese Säure folgt indirect aus der Bestimmung der beiden Isomeren. Es bleibt für die Beziehung zwischen Chlor und Nitrogruppe keine andere Relation als die der Orthostellung 3 : 2. — Doch soll auch der directe Stellungsnachweis, sobald eine gröfsere Menge Material beschafft ist, geliefert werden.

Von den Salzen der (2)-Nitro-(3)-chlor-p-toluylsäure ist namentlich

das Baryumsalz : $[\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_2.\text{NO}_2.\text{Cl.CO}_2]_2\text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, ganz ausserordentlich charakteristisch : Es bildet nämlich ganz regelmäfsige rosettenartige Formen, zusammengesetzt aus weissen, undurchsichtigen, abgerundeten kurzen Stäbchen, die horizontal als Radien um einen Mittelpunkt geordnet sind; das Ganze sieht aus wie aus Mehlteig geprefste, kleine Nachbildungen der sogen. Ammonshörner.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	4,55	4,41
Ba	24,02	23,79.

Das Calciumsalz : $[\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_2.\text{NO}_2.\text{Cl.CO}_2]_2\text{Ca}$, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen feinen glasglänzenden Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten.

	Berechnet	Gefunden
Ca	8,52	8,47.

Zum Schlufs sei erwähnt, dafs wir die zu diesen Versuchen als Ausgangsmaterial dienende m-Chlor-p-toluylsäure auf dem von Claus und Davidsen *) beschriebenen Weg aus dem m-Chlor-p-toluidin, der jedenfalls für die Gewinnung gröfserer Mengen der empfehlenswerthe ist, dargestellt haben. — Von den noch nicht beschriebenen Salzen dieser Säure führen wir noch an :

Das Kaliumsalz : $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_3.\overset{3}{\text{Cl}}.\overset{1}{\text{CO}_2}.\overset{4}{\text{K}} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, das in Wasser leicht löslich ist und in schönen, grofsen, farblosen, glasglänzenden Säulen krystallisirt.

*) Journ. f. pract. Chemie [2], **39**, 497.