p-Chlor-o-toluidin (Berichtigung);

von *Ad. Claus*.

(Eingelaufen am 28. Juli 1893.)

Vor einiger Zeit ist in der Mittheilung von Claus und Stapelberg über p-Chlor-o-toluylsäure (diese Annalen **274**, 237) angeführt, dass der Schmelzpunkt des durch Chloriren mittelst *Chlorkalk* aus dem *Acet-o-toluid* erhaltenen *p-Chlor-o-toluidins constant* zu 16° gefunden wurde. Dieser Befund steht im Widerspruch mit allen früheren Angaben, welche übereinstimmend (siehe Beilstein, Lehrb. 2. Aufl. **2**, 318) den Schmelzpunkt dieses Chlortoluidins zu 29° verzeichnen. Auf Anregung von Prof. Beilstein habe ich den Gegenstand einer wiederholten Untersuchung unterziehen lassen.

Das noch von unserer früheren Untersuchung aufbewahrte Präparat, etwa 15—16 g, hatte sich gut erhalten, namentlich sich nur wenig gefärbt. Als es mit Wasserdampf der Destillation unterworfen und durch fractionirtes Auffangen in vier Theile zerlegt war, zeigte jede der ersten drei Fractionen, nachdem sie in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht war, *ganz unverändert* den Schmelzpunkt 16° , während der Schmelzpunkt der vierten Portion kaum merklich höher zu $16\text{—}17^{\circ}$ bestimmt wurde. Die vier nun wieder vereinigten Fractionen gingen bei der Destillation unter Anwendung eines gewöhnlichen, nicht-controlirten Thermometers gleichmässig zwischen $238\text{—}241^{\circ}$ über. Aus dem mittlerweile auf etwa 8 g zusammengeschmolzenen Präparat wurde sodann das Acetylderivat dargestellt. Dieses wurde in den beschriebenen farblosen schönen Nadeln erhalten, die in Uebereinstimmung mit allen für das Acet-p-chlor-o-toluid vorliegenden, auch den von uns gemachten, Angaben scharf bei 140° schmelzen, aber nach dem Entacetyliren wieder zu dem bei $16\text{—}17^{\circ}$ schmelzenden Chlortoluidin führten.

Da also mit diesen Versuchen eine Aufklärung doch wieder nicht erreicht war, so veranlasste ich Herrn Hartmann, nach

der Vorschrift von Claus und Stapelberg von Neuem eine grössere Quantität *p*-Chlor-*o*-toluidin darzustellen und die Untersuchung damit noch einmal zu wiederholen. Die mit einem halben Pfund reinen *o*-Toluidins ausgeführte Darstellung verlief in jeder Hinsicht, auch bezüglich der Ausbeuten, entsprechend den Angaben Stapelberg's. Das durch Uebertreiben mit Wasserdampf und nach dem Trocknen durch Destillation gereinigte Oel ging von 237—240° über und zeigte nach dem Erstarren, das schon durch Eiskühlung bewirkt werden konnte, wieder genau den Schmelzpunkt 16,5° — und auch, als es von Neuem mit Wasserdampf übergetrieben und dabei in vier getrennten Fractionen aufgefangen war, konnte für keine dieser vier Fractionen eine nennenswerthe Abweichung des Schmelzpunktes von 16° beobachtet werden.

Erst als in Folge der vermeintlichen Beobachtung, dass bei der Einzeldestillation der vier Fractionen der Siedepunkt nicht für alle vier der gleiche gewesen sei, die Destillation der einzelnen Fractionen mehrfach wiederholt und zum Theil auch wieder fractionirt ausgeführt worden war, — da konnten beim Weiterverarbeiten des in allen Fractionen übrigens ganz gleichmässig zwischen 237—240° übergegangenen Materials zum ersten Male Abscheidungen mit *höherem* Schmelzpunkt beobachtet werden. Während nämlich bisher die durch Abkühlen auf 0° zum Erstarren gebrachten Präparate, wenn sie einige Zeit der gegenwärtig herrschenden Zimmertemperatur von 18—22° ausgesetzt blieben, wieder vollkommen zu Oel zerflossen waren, zeigten sich jetzt in verschiedenen Portionen auch nach längerem Stehen in der bezeichneten Zimmertemperatur zum Theil in nicht unbeträchtlichen Mengen *festgebliebene*, weisse Krystallmassen, die, nachdem sie von dem darüberstehenden Oel getrennt und durch Abpressen gereinigt waren, sofort den Schmelzpunkt 28° ergaben.

Als nun nach diesen Erfahrungen die von all' den verschiedenen Versuchen zurückgebliebenen und abgefallenen Reste zusammengenommen und dreimal rasch hintereinander über

freier Flamme der Destillation unterworfen waren, da lieferten sie unter verhältnissmässig nur geringen Verlusten das bei 28—29° schmelzende Präparat in Form einer schönen weissen Krystallmasse, die aus Alkohol in farblosen, bei 29—30° schmelzenden Krystallen erhalten wurde.

Offenbar wird durch das wiederholte rasche Destilliren eine verunreinigende Substanz zerstört oder wenigstens entfernt, welche dem *p*-Chlor-*o*-toluidin wohl von der Darstellung her in Folge der Chlorirung mit Chlorkalk anhaftet und schon in geringer Menge, ohne die Zusammensetzung des Präparates merkbar zu verändern, diesen merkwürdigen Einfluss auf den Schmelzpunkt auszuüben vermag.

Dass übrigens in der That diese, den Schmelzpunkt des *p*-Chlor-*o*-toluidins constant auf 16° herabdrückende, Verunreinigung für die übrigen Reactionen ohne wesentliche Bedeutung ist, namentlich auf die Reinheit der von uns aus dem *p*-Chlor-*o*-toluidin durch weitere Umsetzungen dargestellten Derivate keinen Einfluss gehabt hat, das ist von Herrn Hartmann speciell für das *p*-Chlor-*o*-tolunitril durch Darstellung desselben aus dem reinen, bei 29° schmelzenden *p*-Chlor-*o*-toluidin direct festgestellt worden. Denn das aus diesem reinen Material gewonnene Nitril besass genau alle die, von Claus und Stapelberg für ihr, aus dem bei 16° schmelzenden Chlortoluidin erhaltenes, Präparat angegebenen Eigenschaften. Vor Allem zeigten die langen, schwach gelben Nadeln, wie sie sich beim langsamen Erkalten aus der wässrigen Lösung bilden, ebenso wie die kleinen, fast farblosen Krystallblättchen, die beim schnelleren Abkühlen auf der Oberfläche der Lösung entstehen und sich an der Gefässwandung in die Höhe ziehen, genau den angegebenen Schmelzpunkt 67°.