losen Nadeln. Man reinigt ihn durch Auflösen in Alkohol und Zusetzen von Wasser, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt; der neue Harnstoff scheidet sich dann in schönen glänzenden Nadeln aus. Er ist sehr flüchtig. In einer Röhre erhitzt sublimirt er, ohne zu schmelzen, zu einem Netzwerk sehr feiner und leichter Nadeln. Er ist fast unlöslich in Wasser. Er löst sich in Salpetersäure, und diese Lösung wird durch Wasser gefällt. Er wird durch Kali bei der Temperatur des siedenden Oeles nicht angegriffen.

Läfst man das cyansaure Amylen mit Wasser zusammen stehen, so spaltet es sich zu Kohlensäure und einem Harnstoff, welcher die Zusammensetzung des vorhergehenden besitzt.

Untersuchungen über Isomerie in der Benzöereihe.

Sechste Abhandlung.

Ueber das Verhalten der Homologen des Benzols gegen Chlor;

von *F. Beilstein* und *P. Geitner*.

Cannizzaro *) hat bekanntlich die interessante Beobachtung gemacht, daß das einfach-gechlorte Toluol identisch ist mit der Chlorverbindung des Benzylalkohols. Aus Chlortoluol liefs sich essigsäures Benzyl und Benzylalkohol gewinnen. Abweichend vom indifferenten Chlorbenzol C_6H_5Cl

---

*) Diese Annalen XCVI, 246.

kann im Chlortoluol das Chlor leicht in doppelten Zersetzungen ausgewechselt werden. Von der Richtigkeit dieser Angaben hatten wir uns häufig überzeugt. Cannizzaro stellte das Chlortoluol dar durch mehrmaliges Destilliren von Toluol im Chlorstrome. Später schlug man meist den weniger umständlichen Weg ein, und leitete bei gewöhnlicher Temperatur Chlor in Toluol und erhielt ebenfalls das Cannizzaro'sche Chlortoluol. Auch dieses wurde bestätigt, wie denn überhaupt der Eine von uns *) gefunden zu haben glaubte, daß Chlor auf dieselbe Weise, sowohl in der Kälte als in der Hitze, auf Toluol einwirke. Auffallenderweise blieb aber bei neueren Versuchen die Bildung des Chlortoluols aus. Herr W. Dammann hatte bereits vor $1\frac{1}{2}$ Jahren im hiesigen Laboratorium ein Präparat erhalten, das keineswegs die von Cannizzaro angegebenen Eigenschaften besaß. Es zeichnete sich vor diesem namentlich durch seine große Indifferenz gegen Cyankalium u. s. w. aus. Ein Paar Versuche lieferten uns rasch den Schlüssel zu diesen Erscheinungen. Wir machten nämlich die auffallende Entdeckung, daß *Chlor auf Toluol ganz verschieden einwirkt, je nachdem man es in der Hitze oder in der Kälte darauf einwirken läßt*. Nur im ersteren Fall bildet sich das Cannizzaro'sche Chlortoluol von den bekannten Eigenschaften. Arbeitet man aber in der Kälte, so erhält man ein Chlortoluol, in welchem das Chlor mit derselben Festigkeit gebunden ist, wie im gechlorten Benzol oder in der Chlorbenzoësäure. Bei der Einwirkung des Chlors auf Toluol wird viel Wärme frei. Trägt man daher nicht für besondere Abkühlung Sorge, so kann, namentlich bei Versuchen in größerem Maßstabe, das Toluol sich fast bis zum Sieden erhitzen **). In diesem

---

*) Diese Annalen CXVI, 338.

**) Aus diesem Verhalten erklärt sich nun sehr natürlich, wie man

Fall entsteht nur Cannizzaro's Chlortoluol, welches wir, um Verwechselung zu vermeiden, fortan als *Chlorbenzyl* bezeichnen wollen. Man sieht nun leicht ein, daß unter gewöhnlichen Verhältnissen sich bei der Einwirkung des Chlors auf Toluol Gemenge von Chlortoluol und Chlorbenzyl in wechselnder Menge bilden werden. Es wird ganz von der Temperatur des Toluols, Menge der Substanz und Geschwindigkeit des Chlorstroms abhängen, ob sich vorzugsweise die eine oder andere Substanz bildet. Wir haben bei unseren ersten Versuchen das Toluol nur durch kaltes Wasser abgekühlt, und erhielten daher stets Chlortoluol, gemengt mit Chlorbenzyl. Man kann sich von der Natur dieses Gemenges sehr leicht durch Behandeln desselben mit Chromsäure überzeugen. Chlorbenzyl geht nämlich dabei in *Benzoësäure*, das Chlortoluol aber in *Chlordracylsäure* über, zwei Säuren, die sich durch ihre außerordentlich verschiedene Löslichkeit in Wasser leicht trennen lassen. Obgleich wir keinen besonderen Versuch angestellt haben, so zweifeln wir doch nicht, daß wenn das Toluol durch ein Kältegemisch abgekühlt wird, sich *nur* Chlortoluol bilden wird. Wir haben diesen umständlichen Weg nicht eingeschlagen, weil wir sehr bald ein viel einfacheres Mittel fanden, Chlortoluol chemisch rein darzustellen. Es beruht dieses auf der Anwendung des Jods. Hugo Müller *) hat bekanntlich die werthvolle Entdeckung gemacht, daß die Chlorsubstitutionen bei Gegenwart von Jod viel glatter und regelmässiger erfolgen, als durch Chlor allein. Wendet man dieses Verfahren auf Toluol an, leitet man also in mit Jod versetztes Toluol Chlor ein, so beobachtet man

---

früher (siehe oben) zur Annahme verleitet werden konnte, daß das Chlor in der Hitze und in der Kälte gleichförmig auf Toluol einwirke.

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1862, S. 415.

die interessante Thatsache, dafs sich in diesem Fall unter allen Umständen nur Chlortoluol bildet. Selbst wenn man die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, entsteht doch kein Chlorbenzyl. Die Reindarstellung des letzteren bietet nach dem Obigen keine Schwierigkeiten. — Sobald durch siedendes Toluol Chlor geleitet wird, entsteht nur Chlorbenzyl. Man braucht nicht einmal stets die Flüssigkeit im vollen Sieden zu erhalten. Wir haben gefunden, dafs schon eine verhältnismäfsig geringe Erwärmung hinreicht, um die Bildung des Chlortoluols zu verhindern, wie denn überhaupt die Darstellung des Chlorbenzyls viel leichter und bequemer gelingt, als diejenige des Chlortoluols.

1. Chlortoluol, $C_6H_4Cl(CH_3)$.

Die Bildung und Darstellung dieses Körpers ist oben erläutert. Man leitete in mit Jod versetztes Toluol die berechnete Menge Chlor. Das Product wird der fractionirten Destillation unterworfen, das unter 140° Uebergehende wieder mit Chlor behandelt und so fortgefahren, bis eine genügende Menge über 140° siedender Substanz vorhanden ist. Man gewinnt dann leicht zwischen 157 und 158° siedendes Chlortoluol, welches noch durch etwas Jod verunreinigt ist. Es ist ein Uebelstand bei dieser Methode, dafs sich neben den Chlorsubstitutionsproducten gleichzeitig Jodderivate bilden, die nur schwer zu entfernen sind. Am Besten wahrscheinlich noch durch Erhitzen des Präparates mit Jodwasserstoff. Wir haben unser Chlortoluol, zur Entfernung der Jodbeimengung, so lange in die Sonne gestellt, bis dadurch kein Jod mehr in Freiheit gesetzt wurde. Dann wurde mit Kali gewaschen, entwässert und rectificirt.

1) 0,2047 Grm. gaben 0,4965 CO_2 und 0,1019 H_2O .

2) 0,2030 Grm. gaben 0,2278 $AgCl$.

Berechnet			Gefunden	
			1)	2)
C ₇	84	66,4	66,2	—
H ₇	7	5,5	5,5	—
Cl	35,5	28,1	—	27,8
	126,5	100,0.		

Das Chlortoluol zeigt gegen Reagentien dieselbe Beständigkeit wie das Chlorbenzol. Es wird weder von Cyankalium, noch Schwefelkalium oder Silbersalzen angegriffen. Löst man es in rauchender Salpetersäure, so erhält man *Nitro-Chlortoluol*, das flüssig ist und sich destilliren läßt. Die interessanteste Umwandlung erleidet es durch Chromsäure, es wird hierdurch in *Chlordracylsäure* C₆H₄Cl(CO.HO) übergeführt, eine Reaction, die vollständig mit dem Verhalten des Nitrotoluols übereinstimmt.

Kocht man Toluol mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich neben *Nitrobenzoësäure* die mit dieser isomere *Nitro-dracylsäure*. Die Entstehung beider Säuren erklärt sich daraus, daß einerseits Toluol zu Benzoësäure oxydirt wird, welche dann in Nitrobenzoësäure übergeht. Andererseits geht aber die Hauptmenge des Toluols in Nitrotoluol über, welches offenbar durch die rauchende Salpetersäure in *Nitro-dracylsäure* verwandelt wird. Letztere Säure erscheint daher als das einfache Oxydationsproduct des Nitrotoluols, und es war vorauszusehen, daß sie auch auf andere Weise aus dem Nitrotoluol zu erhalten sein würde. Der Versuch hat dieses vollkommen bestätigt. Herr Dr. W. Dammann hat schon früher auf unsere Veranlassung Nitrotoluol mit Chromsäuremischung behandelt und dadurch sehr reine Nitrodracylsäure erhalten. Man erhitzt dazu in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben ein Gemenge von 10 Thln. Nitrotoluol, 40 Thln. Kalium-Bichromat und 55 Theilen Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt wird. Das Nitro-

toluol wird rasch angegriffen; sobald das Gemisch grün geworden ist, destillirt man das unangegriffene Nitrotoluol mit den Wasserdämpfen ab, filtrirt den Rückstand nach dem Erkalten und kocht ihn wiederholt mit Sodalösung aus. Die alkalischen Lösungen werden concentrirt und mit Salzsäure gefällt. Die gefällte Säure war schon nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein. Sie zeigte den Schmelzpunkt (238°) und alle Eigenschaften der Nitrodracylsäure. Es wurde daraus das Kalksalz dargestellt und analysirt. Das bei 115° getrocknete Salz enthielt 10,9 pC. Ca, berechnet 10,8 pC. Ca.

Die Oxydation des Nitrotoluols mit Chromsäure giebt ein sehr bequemes Mittel ab, um sich rasch reine Nitrodracylsäure zu verschaffen. Mit grossem Nutzen wendet man dasselbe Verfahren an, um die anderen Derivate und Homologen der Nitrodracylsäure darzustellen.

Behandelt man *Chlortoluol* in derselben Weise mit Chromsäurelösung, so wird es in *Chlordracylsäure* $C_7H_5ClO_2$ übergeführt. Die durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Fällern der stark verdünnten Lösung mit Salzsäure gereinigte Säure zeigte den Schmelzpunkt (236°) und alle Eigenschaften der schon früher *) aus Azo-Amidodracylsäure erhaltenen Chlordracylsäure.

0,2404 Grm. gaben 0,2209 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	22,7	22,7.

Das daraus dargestellte *chlordracylsaure Calcium* zeigte die Krystallform, Löslichkeit und denselben Wassergehalt wie das früher erhaltene Salz *) ($C_7H_4ClO_2$)₂Ca + 3 H₂O.

0,5191 Grm. gaben 0,0700 CaO.

	Berechnet	Gefunden
Ca	9,9	9,6.

---

*) Diese Annalen CXXXIII, 243.

Es ergibt sich also aus diesem Versuch, daß im Nitrotoluol die Untersalpetersäure an derselben Stelle steht, wie im Chlortoluol das Chlor.

2. Chlorbenzyl, $C_6H_5(CH_2Cl)$.

Dieses ist der bisher Chlortoluol genannte Körper. Seine Darstellungsweise wurde oben angeführt. Derselbe unterscheidet sich vom isomeren Chlortoluol nicht bloß durch seinen höheren Siedepunkt, sondern auch durch die Leichtigkeit, mit welcher das Chlor aus demselben eliminiert werden kann. Er dient als Ausgangspunkt für die Darstellung der Benzylverbindungen. Nicht minder charakteristisch ist sein Verhalten gegen Chlorsäure. Es wird dadurch leicht und vollständig in *Benzoësäure* übergeführt. Verfährt man in der mehrfach angedeuteten Weise und reinigt die Säure in passender Art, so erhält man chemisch reine *Benzoësäure*. Wir haben zum Ueberflufs noch das Calciumsalz dargestellt und analysirt. Es zeigte sich völlig übereinstimmend mit benzoësaurem Calcium $(C_7H_5O_2)_2Ca + 3 H_2O$.

0,6656 Grm. verloren bei 120° 0,1029 H_2O und gaben 0,1119 CaO .

	Berechnet		Gefunden
$(C_7H_5O_2)_2$	242	85,8	—
Ca	40	14,2	14,2
	282	100,0	
3 H_2O	54	16,1	15,5
	336.		

3. Nitro - Benzylchlorid, $C_6H_4(NO_2)(CH_2Cl)$.

Löst man Chlorbenzyl in rauchender Salpetersäure, so fällt auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung ein Oel heraus, das bald zu einer weichen Masse erstarrt. Bringt man dieselbe auf ein trockenes Filter, so bleiben Krystalle zurück, während zugleich eine nicht unbedeutende Menge eines Oeles abtropft. Die Krystalle werden zwischen Fließpapier abge-

prefst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält sehr schöne glänzende blätterige Krystalle, die bei 71° schmelzen. Sie sind nitrirtes Benzylchlorid.

1) 0,2295 Grm. gaben 0,4178 CO_2 und 0,0865 H_2O .

2) 0,2660 Grm. gaben 0,215 AgCl .

Berechnet			Gefunden	
			1)	2)
C ₇	84	49,0	49,6	—
H ₆	6	3,5	4,2	—
Cl	35,5	20,7	—	20,0
N	14	8,1	—	—
O ₂	32	18,7	—	—
	171,5	100,0.		

Da Chlorbenzyl leicht in Benzylalkohol und in Benzoë-säure übergeführt werden kann, so glaubten wir anfangs, das nitrirte Chlorbenzyl gehöre der Reihe der *Nitrobenzoë-säure* an. Behandelt man es aber mit Chromsäure, so geht es sehr leicht in *Nitrodracylsäure* über. Demnach übt das Chlor im Methyl des Toluols keinen Einfluss auf die Stellung der Untersalpetersäure im Phenyl aus.

Es wurde oben erwähnt, dass neben den Krystallen des nitrirten Chlorbenzyls stets viel eines Oeles gewonnen wird. Nach langem Stehen scheiden sich aus demselben noch Krystalle von Nitro-Benzylchlorid aus. Da es in Alkohol viel weniger löslich ist, als letzteres, so wurde es durch wiederholtes Lösen in heissem Alkohol und Ausscheiden beim Erkalten zu reinigen gesucht. Bei der Destillation zersetzt es sich. Eine vorläufige Analyse ergab 51,8 pC. C und 4,0 pC. H. Ueber die Natur desselben werden wir später berichten und wollen einstweilen nur mittheilen, dass es beim Behandeln mit Chromsäure ein Säuregemisch liefert, von welchem der grösste Theil ebenfalls aus *Nitrodracylsäure* bestand.

Man kann das Nitro-Benzylchlorid betrachten als die Chlorverbindung eines *Nitrobenzylalkohols* :

von Glinzer und Fittig beschriebenen *) *Mono-Bromtoluols* ergibt sich, daß diesem Körper die rationelle Formel $C_6H_4Br(CH_3)$ zukommt. Ein dem Chlorbenzyl entsprechendes *Brombenzyl* $C_6H_5(CH_2Br)$ wurde aus theoretischen Gründen vermuthet. Es ist inzwischen von Kekulé **) aus Benzylalkohol dargestellt worden.

Chlortoluol	$C_6H_4Cl(CH_3)$	157°	Chlorbenzyl	$C_6H_5(CH_2Cl)$	176°.
Bromtoluol	$C_6H_4Br(CH_3)$	179°	Brombenzyl	$C_6H_5(CH_2Br)$	199°.

Es erklärt sich nun sehr natürlich, warum das Radical *Benzyl*, $C_6H_5(CH_2)$, nur aus s. g. Chlortoluol (Chlorbenzyl), nicht aber aus Bromtoluol dargestellt werden konnte. Eben so warum wiederum umgekehrt zur Darstellung von Methyl- oder Aethyl-Toluol nur Bromtoluol, nicht aber Chlorbenzyl tauglich ist ***). Man hat in der That: $C_6H_4Br(CH_3) + CH_3J + Na_2 = C_6H_4(CH_3)_2 + NaJ + NaBr$.

4. *Dichlortoluol*, $C_6H_3Cl_2(CH_3)$.

Ueber Dichlortoluol liegen bereits einige Untersuchungen vor†). Nach den neuen Erfahrungen ist aber der Werth dieser Arbeiten ein sehr untergeordneter, da man offenbar stets mit einem Gemenge verschiedener isomerer Derivate gearbeitet hat. Berücksichtigt man die so sehr verschiedenen Eigenschaften der Substitutionsproducte des Toluols, welche sich aus der verschiedenen Stellung des Chlors im Toluol ergeben, so sind folgende drei isomere Fälle für Dichlortoluol möglich :

$C_6H_3Cl_2(CH_3)$	$C_6H_4Cl(CH_2Cl)$	$C_6H_5(CHCl_2)$
Dichlor-Toluol	Gechlortes Chlorbenzyl	Benzylal-Chlorid.

*) Diese Annalen CXXXVI, 301.

**) Daselbst CXXXVII, 190.

***) Daselbst CXXXVI, 303.

†) Daselbst CXVI, 336 und Supplementbd. II.

Von diesen drei Isomeren ist das *Benzylal-Chlorid* *) (Bittermandelöl - Chlorid) am Genauesten untersucht. Seine beiden Chloratome treten bei doppelten Zersetzungen mit großer Leichtigkeit aus. — Vielleicht entsteht es, wenn man Chlor anhaltend in siedendes Toluol leitet.

Was bisher Dichlor-Toluol genannt wurde, scheint vorzugsweise aus *gechlortem Benzylchlorid* bestanden zu haben. So erhielt der Eine von uns früher **), beim Behandeln dieses Körpers mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, schöne glänzende Krystalle eines Körpers C_7H_7ClS .

Und Naquet ***) stellte durch Behandeln des s. g. Dichlortoluols mit alkoholischem Kali einen Körper $C_9H_{11}ClO$ dar.

Ein *reines gechlortes Chlorbenzyl* wird sich darstellen lassen entweder durch Behandeln von Chlortoluol mit Chlor in der Siedehitze, oder durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Chlorbenzyl. Vielleicht sind aber die auf diese zwei Arten erhaltenen Producte nur isomer. Ein Körper $C_6H_4Cl(CH_2Cl)$ könnte z. B. der Reihe der Chlorbenzoësäure, der andere derjenigen der Chlordracylsäure entsprechen.

Dichlortoluol $C_6H_3Cl_2(CH_3)$ entsteht leicht, wenn Chlor bei Gegenwart von Jod auf Toluol einwirkt. Man erhält eine bei etwa 196^0 siedende Flüssigkeit, in welcher *beide Chloratome* mit derselben Festigkeit gebunden sind, wie im Chlor-

---

*) Der Name *Chlorbenzol* für diesen Körper kann, ohne zu steten Verwechselungen Veranlassung zu geben, nicht länger beibehalten werden.

**) Diese Annalen CXVI, 346.

***) Daselbst Supplementbd. II, 250.

toluol. Behandelt man Dichlortoluol mit Chromsäure, so erhält man *Dichlordracylsäure*, $C_7H_4Cl_2O_2$, nach der Gleichung :

Die ausführliche Beschreibung der Isomeren $C_7H_6Cl_2$ und der höheren Chlorderivate des Toluols wird den Gegenstand einer nächsten Abhandlung bilden.

Was wir vom Toluol nachgewiesen haben, bleibt nicht auf diesen Kohlenwasserstoff beschränkt. Herr Vollrath hat bereits aus dem *Xylol* zwei Derivate $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_2Cl \end{Bmatrix}$ und $C_6H_3Cl \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{Bmatrix}$ dargestellt, welche genau in derselben Beziehung zu einander stehen, wie Chlortoluol und Chlorbenzyl. Für das *Cumol* findet zweifelsohne dasselbe statt. Auch wäre es interessant, die Homologen des Sumpfgases in gleicher Weise zu untersuchen. Wenden wir unsere Erfahrungen auf andere Kohlenwasserstoffe an, z. B. *Naphtalin*, so werden sich nun die zahlreichen isomeren Chlornaphtaline Laurent's in einfacher Weise einzeln rein darstellen lassen. Das abwechselnde Behandeln der Kohlenwasserstoffe mit Chlor in der Siedehitze und in der Kälte, oder bei Gegenwart von Jod, giebt daher einen neuen und erfolgreichen Weg an zur Erforschung der Constitution der aromatischen Verbindungen.

Laboratorium in Göttingen.