

**475. W. Staedel und L. Rügheimer: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetylbenzol.**

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

(Eingegangen am 1. December.)

In diesen Berichten (IX, 563) haben wir einen Körper beschrieben, der sich beim Kochen von Chloracetylbenzol



mit wässrigem Ammoniak bildet und nach den Analysen mit dem Indol ( $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ ) isomer ist. Wendet man statt des wässrigen Ammoniaks, wie wir bereits (diese Ber. IX, 788) mittheilten, alkoholisches an und lässt die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, so findet man unter den Produkten einen stickstofffreien Körper. Die merkwürdige Reaction, welcher dieser letztere seine Entstehung verdankt, erwies sich bei näherem Studium von so hohem Interesse, dass wir bis zu deren Klarstellung die weitere Untersuchung des stickstoffhaltigen Körpers unterliessen und sie erst jetzt wieder in Angriff nehmen werden.

Vor unserer letzten Publikation über diesen Gegenstand hatten wir den Versuch der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chloracetylbenzol in der Kälte unter Anwendung kleiner Mengen von Material angestellt; es war uns deshalb nur möglich einen der gebildeten Körper so weit rein zu erhalten, dass wir aus einer Analyse richtige Resultate erwarten konnten. Der so gewonnene Körper krystallisirte in Nadeln, die entweder sternförmig gruppirt oder zu moosartigen Gebilden vereinigt waren; er schmolz bei 116 bis 118°. Seine Analyse lieferte 70,47 pCt. C und 5,33 pCt. H, Zahlen, welche zur Formel des Benzoylcarbinols,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{OH}$ , passten, die 70,59 pCt. C und 5,88 pCt. H verlangt. Die Bildung des Benzoylcarbinols liess sich nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$$

erklären. Die Substanz war durch eine geringe Verunreinigung schwach grünlich gefärbt und in dieser glaubten wir die Ursache dafür erblicken zu dürfen, dass die Wasserstoffbestimmung unserer Analyse 0,5 pCt. zu niedrig ausgefallen war und die Substanz sich bei einer qualitativen Prüfung auf Chlor in geringer Menge chlorhaltig zeigte. Zu weiteren Versuchen reichte die geringe Menge der Substanz nicht aus. Wir schritten deshalb zur Darstellung derselben in grösserem Maassstabe, prüften jedoch vorher das zur Reaction dienende Chloracetylbenzol auf einen etwaigen Gehalt an höher gechlorten Produkten, weil es möglich schien den Chlorgehalt unserer neuen Verbindung auf eine solche Verunreinigung unseres Chloracetylbenzols zurückzuführen. Eine Bestimmung des Chlors im Chloracetylbenzol zeigte je-

doch dessen völlige Reinheit. Die Analyse ergab 22,93 pCt. Cl; die Formel  $C_6H_5COCH_2Cl$  verlangt 22,98 pCt.

50 Gr. Chloracetylbenzol wurden nunmehr mit soviel gesättigtem alkoholischem Ammoniak übergossen als zur Lösung erforderlich war; die Lösung wurde alsdann unter häufigerem Umschütteln sich selbst überlassen. Sehr bald begann die Abscheidung von Salmiakkrystallen, die sich rasch vermehrten. Nach acht Tagen wurde die ganze Masse mit Wasser versetzt und die erhaltene trübe Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, welcher von den organischen Verbindungen alles mit Ausnahme einer kleinen Menge der Verbindung auflöste, welche wir beim Erhitzen von Chloracetylbenzol mit wässerigem Ammoniak zuerst entstehen sahen. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, welche eine kleine Menge einer basischen Verbindung auflöst, und hierauf abdestillirt. Der Rückstand enthielt noch ziemlich viel unverändertes Chloracetylbenzol und wurde daher nochmals mit alkoholischem Ammoniak behandelt und wie eben beschrieben weiter verarbeitet. Wir erhielten so schliesslich eine Substanz aus welcher durch Krystallisation mit Alkohol zwei in Nadeln krystallisirende, aber sowohl durch Aussehen als auch durch Löslichkeit und Schmelzpunkt von einander unterscheidbare Körper gewonnen wurden. Das hier beschriebene Verfahren war jedoch mit dem Uebelstande behaftet, dass, wohl in Folge der Berührung von Chloracetylbenzol mit Ammoniak und Wasser, eine bedeutende Menge von harziger Masse auftrat, welche die Reingewinnung der krystallisirenden Produkte sehr erschwerte. Sehr glatt und fast ohne Bildung von harzigen Nebenprodukten verläuft die Reaction, wenn man anstatt des Alkohols absolut wasserfreien Aether anwendet.

Reines trockenes Chloracetylbenzol wurde in wenig Aether gelöst und in diese Lösung in Intervallen von 10 bis 12 Stunden mehrere Male trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Von Zeit zu Zeit schien sich die Masse etwas zu erwärmen, sie wurde desshalb zeitweilig abgekühlt; jedoch war es auch hier nicht zu vermeiden, dass sich dieselbe roth färbte, was auf die Bildung, allerdings nur kleiner Mengen von Nebenprodukten hinweist. Während des ca. 5—7 Tage langen Stehens dieser ätherischen Flüssigkeit hatten sich nicht unbeträchtliche Mengen von Krystallen abgeschieden; die ätherische Lösung wurde von den Krystallen getrennt und verdunstet. Die Krystalle waren ein Gemisch von Salmiak mit einer organischen Verbindung, die sich leicht durch Krystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande erhalten liess; ebenso konnte aus dem Verdampfungsrückstande der ätherischen Lösung wieder der schon erwähnte stickstofffreie Körper abgeschieden werden. Ausser Salmiak, einer kleinen Menge unveränderten Chloracetylbenzols und einer Spur harziger, rother Materie fanden sich als die Produkte der Einwirkung kalten, äther-

ischen Ammoniaks auf Chloracetylbenzol nur zwei organische Verbindungen, welche sich bei näherer Untersuchung beide als chlorhaltig und nach der Formel  $C_{16}H_{13}O_2Cl$  zusammengesetzt erwiesen.

Der erste Körper,  $C_{16}H_{13}O_2Cl$ , schmilzt bei  $117^\circ$ ; löst sich ziemlich in Alkohol, Aether und derartigen Lösungsmitteln und krystallisirt in den oben schon beschriebenen Formen.

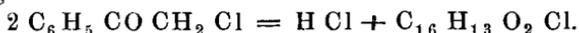
Der zweite Körper,  $C_{16}H_{13}O_2Cl$ , schmilzt bei  $154$  bis  $155^\circ$ , ist in Alkohol, Aether und derartigen Lösungsmitteln schwerer löslich, als der erste Körper und krystallisirt aus Alkohol in isolirten, säulenförmigen Krystallen.

Beide Körper unterscheiden sich ausserdem noch durch ihr Verhalten beim Erhitzen — der letztere sublimirt leicht unzersetzt, während der erstere eine theilweise Zersetzung zu erleiden scheint — und gegen chemische Reagentien, vor Allem gegen Oxydationsmittel, welche den ersteren leicht unter Bildung von Benzoësäure angreifen, während der letztere ihrer Wirkung länger widersteht und wie es scheint ausser Benzoësäure noch eine andere aromatische Säure liefert.

Die Analysen der beiden isomeren Verbindungen gaben folgende Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet.
	Schmp. $117^\circ$ .	Schmp. $154$ bis $155^\circ$ .	$C_{16}H_{13}O_2Cl$
C	70.47 pCt.	70.21 pCt.	70.46 pCt.
H	5.35 -	5.24 -	4.77 -
Cl	12.81 -	12.99 -	13.03 -

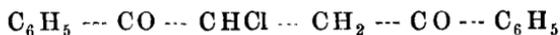
Die Entstehung dieser beiden Verbindungen wird aus folgender Gleichung verständlich:



Ob nun beim Austritt der Salzsäure aus zwei Molekülen Chloracetylbenzol das Wasserstoffatom aus der Seitenkette oder aus dem Kern des einen Moleküls genommen wird, können wir noch nicht mit Bestimmtheit entscheiden; jedoch scheint uns das Letztere deshalb wahrscheinlicher, weil sich so die Bildung zweier Isomeren leicht verstehen lässt. Wir möchten daher die folgende Formel



der anderen



vorziehen.

Naheliegende Speculationen über die Art und Weise der Bildung dieser Körper, welche mit dem Vorgange einer Dissociation Aehnlichkeit hat und sich wohl am einfachsten mit Hilfe der Pfaundler'schen Auffassung der Dissociation verstehen lässt, sowie Betrachtungen darüber, in welcher Beziehung die neue Methode der Synthese zu anderen, z. B. der von Michler kürzlich beobachteten Synthese der

aromatischen Ketone steht, unterdrücken wir heute noch und bemerken, nur, dass wir damit beschäftigt sind, diese interessante Synthese, die wohl so glatt und einfach wie keine andere im ganzen Gebiete der organischen Chemie verläuft, zu verallgemeinern und zu untersuchen, welchen Einfluss die dabei in Anwendung kommenden Reagentien auf den Verlauf derselben haben, Wir hoffen, dass uns dieses Gebiet noch einige Zeit überlassen bleibe.

Die Einwirkung des Chloracetylbenzols auf Amide hat Herr A. Götter zu untersuchen begonnen und bereits aus Harnstoff und Chloracetylbenzol einen prachtvoll krystallisirenden, stickstoffhaltigen Körper erhalten, der sich in gleicher Weise durch seine chemischen, wie seine physikalischen Eigenschaften auszeichnet. Interessant erscheint an dieser Reaction, dass das Chloracetylbenzol, welches sich im Allgemeinen wie ein Alkoholchlorid verhält, Harnstoff gegenüber ähnlich wirkt wie Säurechloride.

#### 476. Th. Zincke: Mittheilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

(Eingegangen am 30. November.)

##### I. Ueber Benzylisoxylol und Benzylisophtalsäure von A. Blatzbecker.

In diesen Berichten (1875 S. 319) habe ich als Ergänzung älterer Notizen eine kurze Mittheilung über eine Säure gemacht, welche ich durch Reduction der Benzoylisophtalsäure erhalten hatte, ohne ausführlicher auf die Darlegung meiner Resultate einzugehen, weil mir eine Wiederholung resp. Weiterführung der Versuche wünschenswerth erschien. Diese ist jetzt von Herrn Blatzbecker ausgeführt worden und stelle ich im Folgenden die gewonnenen Resultate zusammen.

Das zu diesen Versuchen dienende Benzylisoxylol war aus dem käuflichen Xylol durch Einwirkung von Benzylchlorid und feinvertheiltem Kupfer dargestellt worden, war also höchst wahrscheinlich ein Gemisch von Benzyliso- und paraxylol; es kochte nach wiederholtem Destilliren über metallischem Natrium bei 283° (Thermometerkugel im Dampf) und bildete eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Bei meinen ersten Versuchen über Benzylxylole konnte ich mich eines fast ganz reinen Isoxylols bedienen, das in einer französischen Fabrik aus rohem Xylol mit Hilfe der Sulfosäure dargestellt worden war. Das erhaltene Benzylisoxylol kochte bei 285° und wenn das Thermometer sich ganz im Dampf befand bei 295—296°. Mit diesem Kohlenwasserstoff sind die ersten Versuche ausgeführt worden und konnte deshalb jetzt, da die Eigenschaften der in Rede stehenden Säuren bekannt waren, ein gewöhnliches an Isoxylol reiches Xylol benutzt werden. Ich habe übrigens viel-