

Die bei 112—115° schmelzende Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in abgeplatteten, perlmutterglänzenden, schwach grünlich gelb gefärbten Nadeln.

Bei der Oxydation mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird diese Säure gemäss den Analysen zu einer Bromnitrobenzoesäure oxydirt, die bei 197—199° schmilzt und in ihren Eigenschaften mit derjenigen übereinstimmt, die von Stübner, Ohly und Philipp <sup>1)</sup> aus Parabrombenzoesäure dargestellt worden ist und worin die Nitrogruppe die Metastelle einnimmt. Also ist die bei 112—115° schmelzende Säure Parabrommetanitrophenylessigsäure.

Die Säure, die sich zuerst aus der Lösung in Alkohol und Wasser ausscheidet und die das leicht lösliche Bariumsalz bildet, ist fast unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in heissem Wasser und aus der wässerigen Lösung krystallisirt sie in beinahe farblosen, verzweigten, bei 167—169° schmelzenden Nadeln.

Da der Theorie nach nur zwei von der Parambromphenylessigsäure sich ableitende Nitrosäuren möglich sind und da, wie oben gezeigt, in der bei 112—115° schmelzenden Säure die Nitrogruppe die Metastelle einnimmt, so muss in der bei 167—169° schmelzenden Säure die Nitrogruppe sich an der Orthostelle befinden. Dieses wird weiter dadurch bestätigt, dass diese Säure bei der Oxydation sich vollständig zersetzt, was ganz analog der Erfahrung ist, welche Beilstein und Kuhlberg bei der Oxydation von Orthonitrotoluol gemacht haben.

Die näheren Untersuchungen dieser Säuren behalte ich mir vor.  
Bonn, 16. März 1877.

### 134. K. Dyckerhoff: Beiträge zur Kenntniss des gechlorten Acetophenons.

(Zweite Abhandlung.)

Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 23. März.)

Schon jetzt werden den neulich mitgetheilten Resultaten <sup>2)</sup> weitere Beobachtungen zugefügt, weil die Untersuchungen für einige Zeit unterbrochen werden mussten.

Bei der Gewinnung des Chlorids  $C_6H_5COCH_2Cl$  wurde gelegentlich mehr Chlor in die Dämpfe des siedenden Acetophenons geleitet, als zur Aufnahme von einem Atom nöthig gewesen wäre.

<sup>1)</sup> Ann. Chem., Pharm. 143, S. 248.

<sup>2)</sup> Diese Ber. X, 119.

Das erhaltene Produkt verhielt sich wesentlich verschieden von dem gewöhnlich gewonnenen. Während letzteres beim Destilliren so gleich in der Vorlage in schönen Blättern erstarrt, schied sich diesmal nur kleine Nadelchen aus und gleichzeitig blieb ein beträchtlicher Theil flüssig.

Beim Fractioniren wurde eine bei 250—255° übergehende Flüssigkeit erhalten, die gemäss einiger Chlorbestimmungen wesentlich aus dem Bichlorid  $C_6H_5OCl_2$  bestand.

Dies gab Veranlassung, das Chloriren noch einige Zeit fortzusetzen. Dabei verwandelte sich bald die ganze Flüssigkeit in eine schwarze, dicke Schmiere, aus welcher nur noch eine ganz geringe Flüssigkeitsmenge abdestillirt werden konnte.

Der Hauptbestandtheil derselben war Benzoylchlorid, das durch den Siedepunkt (199°) und Geruch schon leicht zu erkennen war, und durch die Chlorbestimmung, das Ueberführen in Benzamid und Benzoësäure sicher festgestellt wurde.

Bei den höchstsiedenden Theilen, deren Mengen äusserst gering waren, befanden sich bedeutend chlorärmere Produkte. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die ziemlich annähernd auf die Formel  $C_{16}H_{11}O_2Cl$  stimmten. Demnach könnte dies vielleicht ähnlich den von Staedel erhaltenen Chloriden <sup>1)</sup> durch Salzsäureabspaltung aus 2 Molekülen  $C_6H_5COCH_2Cl$  entstanden sein.

Ueber 360° ging noch eine beim Erkalten amorph erstarrende Substanz über, welcher ein bittermandelölartiger Geruch anhaftete, der beim Stehen allmählich verschwand.

Auch wurde gelegentlich das Auftreten von Benzoësäure beobachtet, die durch ihre charakteristischen Eigenschaften leicht zu erkennen war.

Um das Entstehen von Benzoylchlorid und Benzoësäure zu erklären kann man zwei Vermuthungen gelten lassen.

1) Man nimmt an, das Chlor substituirt nach und nach alle Wasserstoffatome in der Methylgruppe und spaltet schliesslich den ganzen  $CCl_3$ -Rest ab, indem es dessen Stelle einnimmt und Benzoylchlorid bildet. Dabei müsste dann gleichzeitig Tetrachlorkohlenstoff nachzuweisen sein, was jedoch nicht gelang. (Es könnte sein, dass er wegen seines verhältnissmässig niederen Siedepunkts durch den starken Chlorstrom aus dem Apparat mit fortgerissen worden wäre.)

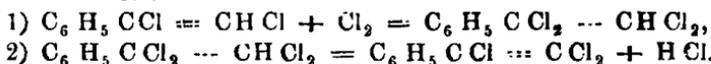
Bei der  $C_6H_5COCH_2Cl$ -Darstellung entsteht nun jedesmal, wahrscheinlich, indem die bei der Reaction auftretende Salzsäure zwei oder mehrere Moleküle Acetophenon condensirt, Wasser, welches dann das Benzoylchlorid wohl theilweise in Benzoësäure überführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX.

2) Kann man annehmen, das aus dem Acetophenon sich bildende Wasser veranlasse eine oxydierende Wirkung des Chlors, so dass aus einem geringen Theile des Acetophenons zunächst Benzaldehyd entsteht, der dann theilweise durch weitere Oxydation in Benzoëssäure verwandelt wird, während ein anderer Theil in Folge der Einwirkung des Chlors in Benzoylchlorid übergeht.

Die Formel und Constitution des in der letzten Mittheilung als  $\alpha$ - $\beta$ -Bichlorstyrol bezeichneten Produkts  $C_6H_5CCl = CHCl$ , welches durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das in der Methylgruppe chlorirte Acetophenon erhalten wurde, sind nun durch genau stimmende Analysen und weitere Reactionen sicher festgestellt. Es stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, die bei  $221^0$  (uncor.) siedet und einen angenehmen aber stechenden Geruch hat.

Beim Einleiten von Chlor in die kalt gehaltene Flüssigkeit wird unter schwachem Erwärmen ein beträchtlicher Theil absorbiert, indem gleichzeitig geringe Spuren von Salzsäure auftreten, welche sich beim Destilliren in reichlicher Menge abspaltet. Nach dem Abwaschen derselben und abermaligem Rectificiren wurde eine Flüssigkeit erhalten, deren Chlorbestimmungen ergaben, dass sie phenylirtes Perchloräthylen war und folglich nach folgenden zwei Gleichungen entstanden sein musste:

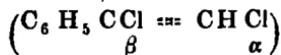


Der Geruch dieser öligen Flüssigkeit erinnert sehr an den des Benzoylchlorids.

Mit Brom erhält man eine in hellen, durchsichtigen Blättchen krystallisirende Substanz, die sich beim Stehen langsam verflüssigt, indem sich ein Halogenwasserstoff abspaltet.

Ein Versuch durch Kochen mit alkoholischem Cyankalium Salzsäure abzuspalten gelang nicht, was mit den Erfahrungen von Glaser <sup>1)</sup> und Andern, dass an dem Kohlenstoffatom, welches dem Benzolkern am nächsten steht, das Chlor sehr fest gebunden ist, übereinstimmt.

Die Einwirkung von alkoholischem Kali konnte bis jetzt wegen Mangel an Zeit noch nicht vollständig aufgeklärt werden; jedoch scheint aus den Analysen der erhaltenen Produkte, die sie sich je nach den Bedingungen, unter denen sie gebildet wurden, wesentlich verschieden verhielten, mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden zu dürfen, dass das Chloratom, welches die  $\alpha$ -Stellung



einnimmt, zuerst in irgend welcher Weise ausgetauscht wird.

<sup>1)</sup> Annal. Chem. Pharm. 154, 136.