

einen Theil seiner Hydroxylvalenzen gegen Kalk abgesättigt hätte. Hier konnten wir indessen den Grund des so auffällig hohen Chromgehalts zum Theil auffinden. Als die analysirte Bordeauxprobe nämlich noch einmal in Alizarin ausgefärbt wurde, nahm sie noch sehr viel Farbstoff auf und wurde sehr beträchtlich dunkelfarbiger. Hier liegt also der Fall vor, wo der Färber die Beize nicht vollständig ausfärbt, sei es, weil er den gewünschten Ton schon vorher erreicht hat oder weil ihn die Farbe des noch unveränderten Oxyds nicht stört. Im Falle des Chromoxyds wäre es sogar nicht undenkbar, dass der Färber, bewusst oder unbewusst, die grünliche Farbe noch unveränderten Chromoxyds mit zur Nuancirung benutzt. Hier liegt also ein sehr deutlicher Fingerzeig für künftige derartige Analysen vor: So lange noch unausgefärbte Beiztheile auf dem Zeuge sind, kann die Analyse nicht zum Ziel führen. Die Proben müssen daher immer bis zur grösstmöglichen Tiefe ausgefärbt sein. Diese Forderung erscheint allerdings sehr einfach und durch Färben mit stark überschüssigen Farbstoffen leicht erfüllbar, praktisch hat auch sie gewisse Schwierigkeiten wegen der dadurch leicht verminderten Farbenschönheit, Nothwendigkeit nachfolgenden Seifens, Avivirens u. a., die die Untersuchung von Neuem compliciren.

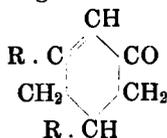
Immerhin glauben wir in dem bisherigen negativen Verlaufe unserer Arbeit manche Erfahrungen gesammelt zu haben, welche uns zu der Hoffnung berechtigen, bei weiterer Fortsetzung der Arbeit künftig vielleicht positivere Resultate vorlegen zu können.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

549. A. Klages und E. Knoevenagel: Synthese von *m*-Chlor-*o*-toluol und *s*-Chlorxylool mittels Acetessigester.

(Eingegangen am 1. November.)

Wie der Eine ¹⁾ von uns vor Kurzem mittheilte, lassen sich durch Condensation von Aldehyden mit Acetessigester ziemlich allgemein Δ_2 -Keto-R-hexene von der allgemeinen Formel:



darstellen.

Auf diese Δ_2 -Keto-R-hexene wirkt Phosphorpentachlorid äusserst energisch ein unter stürmischer Salzsäureentwicklung. Um die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 281, 25.

Reaction zu mässigen, haben wir sie unter Verdünnung mit wasserfreiem Aether oder Chloroform ausgeführt. Auf diese Weise gelingt es, das Sauerstoffatom glatt durch zwei Chloratome zu ersetzen. Es entstehen vorübergehend

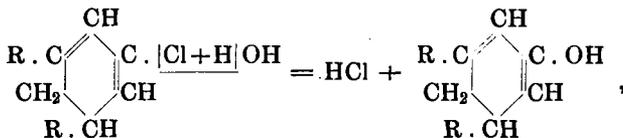


welche äusserst unbeständig sind. Sie lassen sich nicht isoliren, sondern spalten 1 Molekül Salzsäure zum Theil schon in der Kälte, vollständig bei gelindem Erwärmen ab und gehen in



über, die im Vacuum unzersetzt destillirt werden können.

Behandelt man diese mit ca. 95 proc. Schwefelsäure in der Kälte, oder mit verdünnter Schwefelsäure im Einschmelzrohr bei 160°, so wird unter Wasseraufnahme das ursprüngliche Δ_2 -Keto-R-hexen regenerirt. Diese eigenthümliche Reaction ist vielleicht so zu interpretiren, dass zunächst durch Einwirkung des Wassers unter Freiwerden von Salzsäure ein tertiärer Alkohol entsteht:

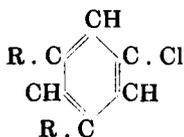


welcher durch Wanderung des Hydroxylwasserstoffatoms in ein Keton, das Δ_2 -Keto-R-hexen, zurückverwandelt wird, das früher schon durch die mannigfachsten Reactionen als Keton charakterisirt wurde. Es ist aber wahrscheinlicher, dass Alkohol und Keton desmotrope Formen einer und derselben Substanz sind, in gleicher Weise wie nach Wallach dem Carveol¹⁾ sowohl Alkohol- als auch (»gewissen Reagenzien gegenüber«) Ketoncharakter zukommt. Wenn das auch hier der Fall ist, so müssen die Δ_2 -Keto-R-hexene sich unter Umständen auch wie tertiäre Alkohole verhalten. Versuche, die hierüber Licht verbreiten könnten, haben wir bisher noch nicht angestellt.

Lässt man auf die Derivate des Dihydromonochlorbenzols 1 Molekül Brom einwirken, so erhält man daraus Dibromadditions-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 277, 122.

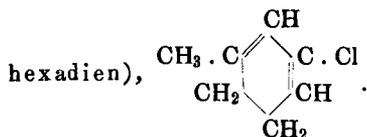
producte, welche unter Bromwasserstoffabspaltung in Chlorbenzole von der allgemeinen Formel:



übergehen, die durch Darstellung von Sulfosäuren und ihren Derivaten näher charakterisirt wurden.

Diese Darstellung von Derivaten des Chlorbenzols bietet eine weitere Stütze für die Annahme, dass in den Δ_2 -Keto-R-hexenen ein Ring von 6 Kohlenstoffatomen vorhanden ist.

Dihydro-*m*-chlortoluol (1-Chlor-3-methyl- $\Delta_{2,6}$ -cyclo-



1 Molekül (10 g) 3-Methyl- Δ_2 -keto-R-hexen wird in (30 g) trockenem Chloroform gelöst und etwas mehr als 1 Molekül (12 g) Phosphorpentachlorid allmählich eingetragen. Sobald das Phosphorpentachlorid in Lösung gegangen ist, wird zur Vollendung der Reaction $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei man die Hauptmenge des Chloroforms entweichen lässt. Der Rückstand wird in Eiswasser gegossen, mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Soda durchgeschüttelt, darauf mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium oder entwässertem Glaubersalz sorgfältig getrocknet. Der Aether wird verdampft und das zurückbleibende Chlorid im Vacuum destillirt; nach einmaligem Fractioniren ist es vollkommen rein. Aus 10 g des 3-Methyl- Δ_2 -keto-R-hexens erhält man ca. 6 g reines Chlorid, welches bei 25 mm Druck von 78—80° unzersetzt siedet und eine stark lichtbrechende, dünnflüssige, aromatisch riechende Flüssigkeit darstellt, die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Unter gewöhnlichem Druck siedet das Chlorid unter Zersetzung von 160—170°; ebenso ist es mit Wasserdampf leicht, jedoch nicht völlig unzersetzt flüchtig. Die Analyse führt zu der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 27.70.

Gef. » » 28.35, 28.12.

Durch 95procentige Schwefelsäure wird es unter Wasseraufnahme und stürmischer Salzsäureentwicklung in das 3-Methyl- Δ_2 -keto-R-hexen zurückverwandelt. Diese eigenartige Reaction wurde schon oben erwähnt; sie findet sich auch bei dem unten beschriebenen höheren Homologen wieder, bei dem sie genauer verfolgt wurde.

Dibromid des Dihydro-*m*-chlortoluols.

Behandelt man das Dihydro-*m*-chlortoluol in Chloroform oder Schwefelkohlenstofflösung in der Kälte mit etwas mehr als 2 Atomen Brom, so entsteht ein sehr unbeständiges Dibromid, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Bromwasserstoff abspaltet und daher in reinem Zustande nicht isolirt werden konnte. Bei höherer Temperatur verliert es Brom in Gestalt von Bromwasserstoff unter Bildung von

m-Chlortoluol.

Zur Ueberführung des Dihydro-*m*-chlortoluols in *m*-Chlortoluol wird die Dihydroverbindung (10 g) allmählich mit einem Ueberschuss von Brom (8 g anstatt 6.2 g) in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform unter Eiskühlung versetzt.

Das Brom wird sehr schnell addirt. Man verdampft das Lösungsmittel auf dem Wasserbade, wobei gleichzeitig grosse Mengen von Bromwasserstoff entweichen. Das rückständige, wenig gefärbte Oel wird nun zur Vollendung der Bromwasserstoffabspaltung wiederholt mit siedendem Chinolin behandelt. Man destillirt $\frac{2}{3}$ des Chinolins ab und erhält aus diesem Destillat durch Aufnehmen des Chinolins mit Säure ein in Säuren unlösliches schwach gefärbtes Oel, das von 165—175° siedet. Dieses inconstant siedende Product besteht der Hauptmenge nach aus *m*-Chlortoluol, enthält daneben aber noch nennenswerthe Mengen des Dihydro-*m*-chlortoluols¹⁾, von welchem er durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden kann. Die Trennung gelang uns aber dadurch, dass wir das Product mit 95 procentiger Schwefelsäure behandelten:

Trägt man nämlich das Oel von 165—175° Siedepunkt in Schwefelsäure von dieser Concentration ein, so wird das Dihydro-*m*-chlortoluol in Salzsäure und in 3-Methyl- Δ_2 -keto-R-hexen gespalten, das in Schwefelsäure löslich ist, während das *m*-Chlortoluol von der Schwefelsäure in der Kälte nicht gelöst wird.

¹⁾ Dass trotz des grossen Ueberschusses von Brom, mit welchem wir arbeiteten, schliesslich doch noch ein grosser Theil des Dihydro-*m*-chlortoluols zurückerhalten wird, ist zunächst befremdlich. Die Erscheinung findet aber eine Analogie in dem Verhalten des Dibromides des Tetrahydrobenzols, welches nach A. von Baeyer (diese Berichte 26, 231) beim Behandeln mit Chinolin nur in ganz geringer Menge Bromwasserstoff abgespaltet und in Dihydrobenzol übergeht, während der bei weitem grösste Theil, Brom als solches abspaltet unter Rückbildung des Tetrahydrobenzols.

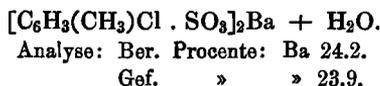
Das Verhalten des Dibromides des Dihydro-*m*-chlortoluols rechtfertigt auch die Anwendung des oben erwähnten Ueberschusses von Brom; in der That wird die Ausbeute an *m*-Chlortoluol bedeutend herabgedrückt, wenn man nur die theoretische Menge Brom verwendet.

Die auf der Schwefelsäure schwimmende Oelschicht wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und fractionirt. Sie ging von 162—165° über, während der Siedepunkt des *m*-Chlortoluols zu 162.2° angegeben wird (Beilstein).

Zur Charakterisirung führten wir dieses aus Acetessigester synthetisch erhaltene *m*-Chlortoluol in die von Wynne¹⁾ beschriebene Sulfosäure über.

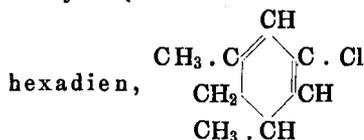
Diese erhält man, wenn das Product mit ca. 6 pCt. SO₃ enthaltender Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln auf 60—70° so lange erwärmt wird, bis eine Probe in Wasser klar löslich ist. Als dann wurde das Ganze in Eiswasser gegossen, zur Gewinnung des Baryumsalzes der Sulfosäure mit Baryumcarbonat neutralisirt und die abfiltrirte klare Lösung bis zur Krystallisation eingedampft. Das erhaltene Baryum Salz zeigt dieselben Eigenschaften wie das von Wynne (loc. cit.) beschriebene.

Es ist leicht löslich in heissem Wasser und enthält ein Molekül Krystallwasser:



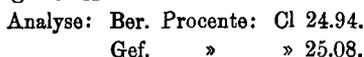
Das aus der Sulfosäure durch Chlorphosphor bereitete Chlorid der Sulfosäure schmolz bei 49—50°, während Wynne 53° angiebt.

Dihydro-*s*-chlorxylol (1-Chlor-3.5-dimethyl-*A*_{2.6}-cyclo-



10 g des 3.5-Dimethyl-*A*₂-keto-*R*-hexens wurden mit 30 g trockenem Chloroform gemischt und unter Eiskühlung 17 g (etwas mehr als 1 Molekül) Phosphorpentachlorid eingetragen. Die weitere Behandlung ist genau so wie wir sie oben zur Bereitung des Dihydro-*m*-chlortoluols beschrieben haben.

10 g des Ketons liefern 7 g reines Dihydro-*s*-chlorxylol, das bei 15 mm Druck von 78—80° unzersetzt siedet. Der Körper hat die Zusammensetzung C₈H₁₁Cl.



Das Chlorid stellt eine farblose dünnflüssige, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche im reinen Zustande einen angenehm aromatischen Geruch besitzt, der an denjenigen der Chloride aromatischer Kohlenwasserstoffe erinnert. An der Luft färbt sich das Chlorid all-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 61 (1892) 1075; diese Berichte 26, Ref. 611.

mählich und verharzt schliesslich vollständig unter Salzsäureentwicklung. Mit Wasserdampf ist das Chlorid leicht flüchtig. Selbst bei gewöhnlichem Druck geht es im Gegensatz zum vorher beschriebenen Homologen fast unzersetzt von 176—178° über, wovon wir uns durch eine Halogenbestimmung eines bei gewöhnlichem Druck destillirten Productes überzeugten, welches anstatt des berechneten Chlorgehaltes einen solchen von 23.30 und 23.02 zeigte.

Erhitzt man das Dihydro-*s*-chlorxylyl mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 160—180°, so wird das 3.5-Dimethyl- Δ_2 -keto-*R*-hexen zurückgebildet.

Dieselbe Umsetzung vollzieht sich noch viel leichter mit 95procentiger Schwefelsäure. Diese wirkt schon bei 0° auf das Chlorid ein: Unter stürmischer Salzsäureentwicklung bildet sich 3.5-Dimethyl- Δ_2 -keto-*R*-hexen, welches durch seinen Geruch, seinen Siedepunkt, Schmelzpunkt seines Oxims und durch Ueberführung in das zugehörige *s*-Xylenol ¹⁾ identificirt wurde.

Dibromid des Dihydro-*s*-chlorxylyls.

Das Dibromadditionsproduct des Dihydrochlorxylyls wird in derselben Weise gewonnen, wie das des Dihydrochlortoluols, unter Anwendung eines geringen Ueberschusses an Brom. Auch hier gelang es uns nicht, das Dibromid im reinen Zustande zu isoliren, da es äusserst zersetzlich ist.

Will man aus dem Dibromid das *s*-Chlorxylyl durch Bromwasserstoffabspaltung bereiten, so ist es erforderlich, einen grösseren Ueberschuss von Brom anzuwenden, weil sonst die Ausbeute an *s*-Chlorxylyl infolge Abspaltung von Brom und Rückbildung des Dihydro-*s*-chlorxylyls bedeutend geringer wird.

Auf 6 g des Chlorids wurden 5 g (statt 3.4 g) Brom angewendet. Bei Anwendung dieses Bromüberschusses lässt sich das Dibromid unter Bromwasserstoffabspaltung überführen in das

s-Chlorxylyl.

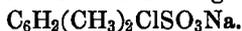
Die Ueberführung geschieht genau wie beim *m*-Chlortoluol. Aus 6 g Chlorid erhält man etwa 3 g eines Oeles von 180—195° Siedepunkt. Dieses Robproduct besteht der Hauptmenge nach aus *s*-Chlorxylyl, welches indessen durch Dihydro-*s*-chlorxylyl stark verunreinigt ist. Durch kalte concentrirte Schwefelsäure kann aus diesem Gemenge (wie beim Chlortoluol) reines *s*-Chlorxylyl erhalten werden,

¹⁾ Die Ueberführung in *s*-Xylenol führten wir aus, um der Vermuthung zu begegnen, dass bei den erwähnten Reactionen eine Wanderung des Keton-sauerstoffs zum benachbarten Kohlenstoffatom stattgefunden habe. Wäre das der Fall gewesen, so hätte das unsymmetrische *m*-Xylenol (C₆H₄:C₆H₄:OH) = 1 : 3 : 4) entstehen müssen.

das constant von 190—191° siedet. Es ist eine stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Dampf die Schleimhäute stark reizt.

Durch Behandeln mit ca. 6 procentiger rauchender Schwefelsäure wird es unter gelinder Erwärmung in eine Sulfosäure übergeführt, welche sich bei richtiger Concentration auf Zusatz von Eisstückchen aus der schwefelsauren Lösung in schönen glänzenden Blättchen abscheidet, die in Wasser sehr leicht löslich sind und bei 65—68° schmelzen.

Das Natriumsalz der Sulfosäure wird aus der Lösung der Sulfosäure in Wasser durch Kochsalzlösung in schönen Blättchen ausgesalzen. Es scheint die Zusammensetzung zu haben:



Analyse: Ber. Procente: Na 9.5.
Gef. » » 10.2.

Durch Neutralisation der schwefelsauren Lösung mit Baryumcarbonat erhält man das

Barytsalz der Sulfosäure

in glänzend weissen Krystallblättchen, die in Wasser leicht löslich sind.

Mit Phosphorpentachlorid giebt die Sulfosäure ein aus Ligroin in farblosen langen Nadeln von 48—49° Schmelzpunkt krystallisirendes Chlorid der Sulfosäure.

Aus dem Chlorid entsteht durch Verreiben mit trockenem Ammoncarbonat das Amid der Sulfosäure, das aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt und von 189—190° schmilzt.

Die Stellung der Sulfogruppe in dieser Säure haben wir bis jetzt nicht ermittelt.

Von den drei möglichen isomeren Chlor-*m*-xylolen war bisher nur das 4-Chlor-1.3-xylol bekannt, das bei 186.5° siedet und eine Sulfosäure liefert, in welcher die Sulfogruppe die sechste Stelle substituirt¹⁾. Das Amid dieser Säure schmilzt bei 195°.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Jacobsen, diese Berichte 18, 1762.

Berichtigung:

Jahrgang 27, Heft 14, S. 2187, Z. 8 v. u. lies: »Benzylidenanilin« anstatt
»Benzylidylanilin«.