

es im Exsiccator krystallinisch erstarrt; mit wenig 66-procentigem Alkohol angerieben, auf Thon gestrichen und dann aus ganz wenig Wasser umkrystallisirt, schmolz die Substanz bei 201—203° unter Schäumen und gab beim Verschmelzen mit der anderthalbfachen Menge Phtalsäureanhydrid bei 170° Krystalle vom Schmp. 150—151°; demnach liegt β -Alanin vor, das bei 203—206° und als Phtalylderivat bei 150—151° schmilzt.

Zum Nachweis des Hydroxylamins wurde das folgende, zur Erkennung kleiner Hydroxylaminmengen empfehlenswerthe Verfahren benutzt: man vermischt mit der fraglichen Lösung einige Stäubchen *o*- oder *m*-Nitrobenzaldehyd; fügt man nun bis zur alkalischen Reaction einige Tropfen verdünnte Natronlauge hinzu, so geht der Aldehyd beim Verreiben mit gelber Farbe als Aldoxim in Lösung; man filtrirt vom Ungelösten ab und fügt Salzsäure zum Filtrat, worauf *o*- resp. *m*-Nitrobenzaldoxim vom Schmp. 97⁰¹) resp. 118⁰¹) ausfällt.

Hrn. Dr. Erich Kolshorn bin ich für Unterstützung bei diesen Versuchen zu bestem Dank verpflichtet.

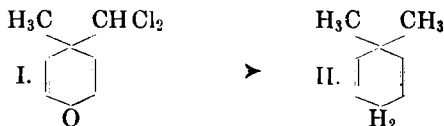
292. K. Auwers und G. Keil:

Ueber cyclische Ketone aus Chloroform und Phenolen.

[5. Mittheilung.]

(Eingeg. am 4. April 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Schon früher²⁾ haben wir kurz erwähnt, dass wir bei Versuchen, das Keton I in den zugehörigen Kohlenwasserstoff, das 1.1-Dimethyl-cyclohexadien-(2.5),



zu verwandeln, nicht diese Verbindung, sondern statt ihrer *o*-Xylol erhalten haben. Von den damals ausgeführten Versuchsreihen theilen

¹⁾ Nach Ciamician (diese Berichte 36, 4268 [1903]) liegen die Schmelzpunkte bei 102—103° resp. 121°.

²⁾ Diese Berichte 36, 3905 [1903].

wir nachstehend eine mit, bei der sich die einzelnen Phasen des Umwandlungsprocesses haben feststellen lassen.

Wirkt Phosphorpentachlorid auf das Keton ein, so wird dessen Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt, doch ist die entstandene, vierfach gechlorte Substanz so unbeständig, dass sie nicht in reinem Zustande isolirt werden konnte. Der Körper spaltet nämlich mit grösster Leichtigkeit ein Molekül Salzsäure ab, wobei gleichzeitig eine der beiden am paraständigen Kohlenstoff haftenden Gruppen ihren Platz wechselt.

Vermischte man beispielsweise äquimolekulare Mengen von Keton und Pentachlorid und erwärmte gelinde oder fügte einige Tropfen Aether hinzu, so trat unter starker Wärmeentwicklung eine heftige Reaction ein. Der grösste Theil des gebildeten Phosphoroxychlorids destillirte hierbei über; der Rest wurde im Vacuum bei Wasserbadtemperatur entfernt. Das hinterbleibende gelbbraune Oel erwies sich bei der Analyse als ein Gemenge verschieden hoch chlorirter Substanzen; Versuche, durch vorsichtiges Schütteln mit Sodalösung und wiederholte fractionirte Destillation im Vacuum eine einheitliche Substanz herauszuarbeiten, blieben erfolglos.

Nicht besser verliefen Versuche, bei denen zu einer petrolätherischen Lösung des Ketons die äquimolekulare Menge Phosphorpentachlorid im Laufe von 24 Stunden unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur zugefügt wurde. Nach dem Verjagen des Petroläthers und Phosphoroxychlorids im Vacuum blieb ein ähnliches Gemisch zurück, das gleichfalls nicht in seine Bestandtheile zerlegt werden konnte.

Da die Analysen erkennen liessen, dass eine Abspaltung von Salzsäure aus dem primär zu erwartenden Reactionsproduct stattgefunden hatte, vermuthlich also ein echtes Benzolderivat entstanden war, reducirten wir das von Phosphoroxychlorid möglichst befreite Rohproduct direct mit Natrium und siedendem Alkohol, um den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff kennen zu lernen.

Die in üblicher Weise isolirte und gereinigte Verbindung, die in guter Ausbente entstanden war, entsprach in ihrer Zusammensetzung der Formel C_8H_{10} , siedete unter 764 mm Druck constant bei $143.4-145^\circ$ und besass bei 20° das specifische Gewicht $d_4^{20} = 0.8804$. Der Brechungsindex bei der gleichen Temperatur war $n_D = 1.5027$.

0.0928 g Sbst.: 0.3073 g CO_2 , 0.0802 g H_2O .

C_8H_{10} . Ber. C 90.6, H 9.4.

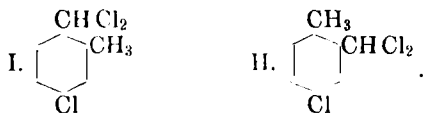
Gef. » 90.3, » 9.7.

C_8H_{10} 3. Ber. Mol.-Refract. 35.64. Gef. 35.57.

Die physikalischen Constanten des Kohlenwasserstoffs machten es wahrscheinlich, dass *o*-Xylol vorlag; denn für diese Verbindung wird der Siedepunkt zu 142.6° ; das specifische Gewicht bei 15° zu 0.8818 angegeben, während die isomeren Xylole und das Aethylbenzol unter 140° sieden und specifisch leichter sind.

Um die Identität ganz sicher festzustellen, haben wir den Kohlenwasserstoff durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Die erhaltene Säure schmolz, wie für *o*-Toluylsäure angegeben wird, bei 102° und zeigte, mit einem Präparat unzweifelhafter *o*-Toluylsäure vermischt, keine Schmelzpunktsdepression.

Nachdem somit das Reductionsproduct als *o*-Xylol erkannt worden war, blieb noch zu ermitteln, ob bei dem Uebergang des ursprünglichen hydroaromatischen Reactionsproductes in ein Benzolderivat das Methyl oder das Dichlormethyl wandert, oder mit anderen Worten, ob das Chlorid I oder II entsteht:



Zu diesem Zweck haben wir das rohe, einmal im Vacuum destillirte Umwandlungsproduct mehrere Stunden mit viel Wasser im Rohr auf $160 - 180^{\circ}$ erhitzt, um alles in der Seitenkette befindliche Chlor herauszunehmen. Das ölige Reactionsproduct wurde in Aether aufgenommen, die Lösung mit Soda geschüttelt und dann unter häufigem Umschütteln mit Bisulfidlösung stehen gelassen. Im Laufe einiger Tage schied sich ein schwer lösliches Additionsproduct aus, das gereinigt und dann durch Soda und Wasserdampf zerlegt wurde. Es ging ein chlorhaltiges Oel von Aldehydcharakter über, das sofort in Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des getrockneten Aethers im Wasserstoffstrom destillirt wurde. Die ganze Masse ging zwischen 223° und 230° über, die Hauptmenge davon bei 228° . Das specifische Gewicht war $d_{17}^{17} = 1.277$. Bei Zimmertemperatur erstarrte die Verbindung nach einiger Zeit zu farblosen, durchsichtigen Krystallen.

Die Analyse ergab, dass ein Aldehyd von der erwarteten Formel $\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$ vorlag, der nach den Ergebnissen der weiteren Untersuchung als *p*-Chlor-*o*-toluylaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{1}{\text{CH}_3})(\overset{2}{\text{CHO}})\overset{5}{\text{Cl}}$, zu bezeichnen ist.

0.0366 g Sbst.: 0.0879 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$. Ber. Cl 23.0. Gef. Cl 22.5.

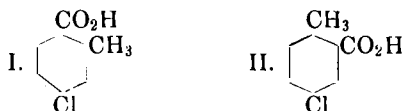
Das in üblicher Weise in wässrig-alkoholischer Lösung dargestellte Semicarbazon des Aldehyds krystallisirt aus Alkohol in feinen, spitzen, weissen Nadelchen, schmilzt constant bei 224° und ist schwer löslich in Alkohol; fast unlöslich in Aether, Ligroin und Chloroform.

0.0809 g Sbst.: 0.0561 g AgCl.

$C_9H_{10}ON_3Cl$. Ber. Cl 16.8. Gef. Cl 17.2.

Liess man den Aldehyd an der Luft stehen, so oxydirte er sich rasch zu einer Säure, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser constant bei $169-170^{\circ}$ lag. Kleine Mengen dieser Säure waren bereits früher bei den verschiedenen Versuchen, das ursprüngliche Chlorid zu reinigen, erhalten worden.

Da von den beiden allein in Frage kommenden Säuren:



nach den Angaben von Claus¹⁾ und seinen Mitarbeitern die erste in reinstem Zustand bei 172° , die zweite bei 130° schmilzt, so war mit Bestimmtheit anzunehmen, dass die Säure die *p*-Chlor-*o*-toluylsäure (I) war. Zur Sicherheit haben wir jedoch diese Verbindung auf dem durch die Formeln $(CH_3)C_6H_4(NH.CO.CH_3)$, $(CH_2)C_6H_3Cl(NH.CO.CH_3)$, $(CH_3)C_6H_3Cl(NH_2)$, $CH_3.C_6H_3Cl.CN$, $CH_3.C_6H_3Cl.CO_2H$ bestimmten Wege nach den Vorschriften von Claus und Stapelberg dargestellt. Bei dem ersten Versuch war die Ausbeute an dem Endproduct so gering, dass ein genauer Vergleich mit unserer auf anderem Wege gewonnenen Säure nicht möglich war. Ein zweiter, von Hrn. Dr. O. Schröter in grösserem Maassstabe durchgeführter Versuch²⁾ lieferte dagegen ein Präparat, das, für sich und mit unserer Säure gemischt, constant bei 170° schmolz und in allen sonstigen Eigenschaften mit unserer Säure übereinstimmte.

Aus der Identität beider Präparate ergibt sich die für den oben beschriebenen Aldehyd angenommene Constitution. Weiter aber folgt

¹⁾ Claus und Stapelberg, Ann. d. Chem. 274, 285; Claus und Bayer, ebenda, 304 (1893).

²⁾ Hr. K. J. P. Orton war so freundlich, ein grösseres Quantum *p*-Chlor-*o*-acetyluid nach seiner Methode durch Hrn. J. E. Coates für mich herstellen zu lassen. Beiden Herren danke ich verbindlichst für ihre Gefälligkeit.

