

der Sensibilisirung in der sauerstofffreien Anordnung bei $\frac{1}{100000}$ liegt, in den Versuchen mit offenen Schalen bei $\frac{1}{2000}$, steht wahrscheinlich mit dem frühen Abbrechen der Versuche und der Adsorption des Farbstoffes in Verbindung. Phenosaphranin und Aethylroth waren auch in Wasserstoffatmosphäre unwirksam.

454. Franz Kunckell: Ueber die *p*-Chloracetylphenoxylessigsäure und den *p*-Chloracetylphenylelessigsäureäthylester.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Rostock.]

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. Juli 1905.)

Vor Jahren¹⁾ ist es mir mit Hülfe der Friedel-Crafts'schen Synthese gelungen, aus Acetanilid das *p*-Amidoacetophenon darzustellen. Später erhielt ich auf dieselbe Weise aus Phenacetin das Oxyaminoacetophenon²⁾. Seit einiger Zeit studire ich die Einwirkung von Säurechloriden resp. Halogensäurechloriden auf aromatische Säuren und deren Ester. Bisher ist es mir noch nicht gelungen, eine Acetyl- oder Chloracetyl-Gruppe in die Benzoësäure einzuführen, dagegen geht diese Reaction mit Phenoxylessigsäure und Phenylessigsäure und noch leichter mit den Estern der Letzteren vor sich. Die

p-Chloracetylphenoxylessigsäure,
(ClCH₂.CO.C₆H₄.OCH₂.COOH)

erhielt ich auf folgende Weise leicht.

In ein Gemisch von 5 g Phenoxylessigsäure, 15 g Chloracetylchlorid und 20 g Schwefelkohlenstoff trug ich in kurzer Zeit (2 Minuten) 25 g pulverisirtes Aluminiumchlorid ein. Die Reaction trat sofort ein und die ganze Masse wurde bröcklich fest. Jetzt setzte ich den Kolben in heisses Wasser und unterstützte so die Reaction; das Wasser muss ziemlich kochend sein. Nach ungefähr einer halben Stunde verflüssigt sich ein Theil der Reaktionsmasse und dies ist das Zeichen, dass die Reaction vor sich gegangen ist. Nun giesst man das zähflüssige Product auf Eis, giebt etwas Salzsäure hinzu und lässt einige Zeit stehen. Die gelbbraune, bröcklige Masse wird dann abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Nach der ersten Krystallisation zeigen die weissen Blättchen einen Schmp. von 128—137° (ungefähr), nach der zweiten Krystallisation ist der Geruch nach Phenoxylessigsäure vollkommen verschwunden und der Schmp. liegt bei 146—147°. Die *p*-Chloracetylphenoxylessigsäure löst sich leicht in Chloroform, Alkohol und Aether, schwerer in Wasser und krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Schmp. 146—147°.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 2644 [1900]; **33**, 2641 [1900].

²⁾ Diese Berichte **34**, 124 [1901].

0.2070 g Sbst.: 0.1287 g AgCl.

$C_{10}H_9O_4Cl$. Ber. Cl 15.53. Gef. Cl 15.59.

Die Säure löst sich leicht in Natron- und Kalilauge und lässt sich mit Lauge titrieren (Indikator Phenolphthaleïn). Versetzt man eine alkoholische Lösung der Säure mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, so scheidet sich das Silbersalz sofort gallertartig aus; nach einiger Zeit färbt sich das Salz dunkel. Das Kupfersalz, $(ClCH_2.CO.C_6H_4.O.CH_2.COO)_2Cu$, entsteht durch Kochen einer wässrigen Lösung der Säure mit Kupfercarbonat. Das Salz löst sich mässig schwer in Wasser und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in weissblauen Flocken aus. Vor der Analyse wurde das Salz bei 105° getrocknet.

$C_{20}H_{16}O_8Cl_2Cu$. Ber. Cu 12.2. Gef. Cu 11.8.

Während die Bildung obiger Säure nur durch äussere Wärmezufuhr vor sich geht und von mancherlei Zufälligkeiten abhängig ist, vollzieht sich die Umsetzung zwischen Phenylessigsäureäthylester und Chloracetylchlorid im Beisein von Aluminiumchlorid leicht und glatt.

p-Chloracetylphenyl-essigsäureäthylester,
 $(ClCH_2.CO.C_6H_4.CH_2.COO C_2H_5)$.

Zur Darstellung dieses Esters liess ich auf eine Lösung von 7 g Phenylessigsäureäthylester, 15 g Chloracetylchlorid und 25 g Schwefelkohlenstoff, 25 g pulverisirtes Aluminiumchlorid, das in kleinen Portionen zugegeben wurde, einwirken. Sofort trat Reaction ein und die Lösung färbte sich gelbbraun. Nach 2 Stunden war die Reaction beendet, das ganze Aluminiumchlorid war ohne Wärmezufuhr in Lösung gegangen und die Masse hatte sich in zwei Schichten getheilt. Die obere Schicht, die Schwefelkohlenstoff und überschüssiges Chloracetylchlorid enthielt, wurde abgegossen. Die untere dickflüssige, dunkelbraune Lösung wurde auf Eiswasser gegossen, dem etwas Salzsäure zugegeben war. Die Zersetzung der Aluminiumdoppelverbindung ging heftig vor sich. Das so entstandene gelbbraune Oel wurde nach längerem Stehen unter Wasser ziemlich fest und zeigte auf der Oberfläche Krystallnadeln. Die halbölige Masse hinterliess auf Thontellern schöne Nadeln, die aus einem Gemisch von Aether und Petroläther rein weiss wurden.

Der Ester ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, aber unlöslich in Wasser und Petroläther. Schmp. $56-58^{\circ}$.

0.1482 g Sbst.: 0.3287 g CO_2 , 0.0788 g H_2O . — 0.1662 g Sbst.: 0.0956 g AgCl.

$C_{12}H_{13}O_3Cl$. Ber. C 59.9, H 5.5, Cl 14.7.

Gef. » 60.5, » 5.9, » 14.3.

Die Verbindung krystallisirt aus Aether, dem man nach Auflösung der Substanz etwas Petroläther zusetzt, in langen, weissen Nadeln. In kalter Lauge löst sich die Substanz nicht auf, beim Kochen tritt Verseifung ein, und die Lösung färbt sich intensiv gelb.

Bedeutend leichter als der Phenyllessigsäureäthylester geht die Reaction mit der freien Säure vor sich, nur ist das Einwirkungsproduct schwerer zu reinigen. Nicht nur Halogensäurechloride, sondern auch Säurechloride oder Bromide sind mit Erfolg anwendbar.

Im Verein mit Hrn. cand. chem. Alfred Klewitz habe ich die Untersuchung weiter ausgedehnt und werde bald eingehender über dieses Gebiet berichten. Hinzufügen möchte ich noch, dass nicht nur aliphatische Säurechloride, sondern auch aromatische diese Reaction eingehen und ebenso nicht nur Phenyllessigsäure, sondern auch Säuren mit längerer Seitenkette leicht reagiren. Alle diese Substanzen habe ich in den Rahmen der Untersuchung aufgenommen.

Rostock, 8. Juli 1905.

455. Arthur Stähler und Bruno Denk: Zur Kenntniss der Zirkonhalogenverbindungen.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juli 1905.)

Im vorigen Jahre¹⁾ brachten wir die Mittheilung, dass das Zirkontetrajodid entgegen den Angaben von Dennis und Spencer²⁾ in seinen Eigenschaften sich eng an das Zirkon-Chlorid und -Bromid anschliesst. So bildete es mit Wasser leicht ein Oxyjodid $ZrOJ_2 \cdot 8H_2O$ ³⁾ und wurde durch Alkohol zum Theil in Zirkonsäure und Jodäthyl verwandelt. Ganz analoge Beobachtungen sind von anderer Seite⁴⁾ beim Chlorid und Bromid gemacht worden. Die vorliegende Arbeit⁵⁾ betrifft nun vornehmlich das Verhalten der drei Zirkonhalogenide gegen Ammoniak.

I. Zirkonchloridammoniak, $ZrCl_4 \cdot 8NH_3$.

Matthews gab vor einigen Jahren⁶⁾ an, dass das feste Zirkonchlorid bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. Ammoniak, bei höherer

¹⁾ Diese Berichte 37, 1135 [1904]. ²⁾ Chem. Centralblatt 1896 II, 651.

³⁾ Bei der Darstellung des Oxyjodids aus dem Hydroxyd konnte ferner bisweilen auch die Bildung eines unlöslichen Oxyjodids bemerkt werden, das wahrscheinlich ein Analogon des von Ruer (Zeitschr. für anorgan. Chem. 43, 292 [1905]) neuerdings beschriebenen Zirkonmetachlorids ist. Der Körper wurde jedoch nicht näher untersucht.

⁴⁾ Venable und Baskerville, Chem. Centralblatt 1898 II, 87 u. a. m.

⁵⁾ Vergl. Bruno Denk, Dissertation. Berlin 1905.

⁶⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 20, 815—840 [1898]; Chem. Centralblatt 1899 I, 15.