

mit siedendem Toluol extrahiert, und aus dem eingeeengten Toluolextrakte das Reaktionsprodukt durch Ligroin als brauner Niederschlag ausgefällt. Durch Umkrystallisieren zuerst aus 25-prozentiger Essigsäure, dann noch einige Male aus Eisessig, wurde es in Form gelber, einheitlicher Kryställchen vom Schmp. 258° erhalten. Für die Analyse wurden die Krystalle, die sich als bromfrei erwiesen, bei 120° getrocknet.

0.1674 g Sbst.: 0.4321 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.1589 g Sbst.: 7.0 ccm N (23°, 758 mm).

C₁₈H₁₃O₄N. Ber. C 70.36, H 4.25, N 4.56.

Gef. » 70.39, » 4.27, » 4.93.

Bei der Einwirkung siedenden Essigsäureanhydrids auf β -Amidoanthrachinon entsteht, wie schon Perger¹⁾ zeigte, das Monoacetylderivat, welches bei 257°, also 1° tiefer schmilzt als der Diacetylkörper. Dieser läßt sich aber, wie wir festgestellt haben, gleichfalls direkt aus β -Amidoanthrachinon gewinnen, wenn man es mit 20 Teilen Essigsäureanhydrid 8 Stdn. auf 180° erhitzt, wobei freilich ein Teil der Substanz verkohlt. Es zeigte, nach dem Ausfällen aus dem Filtrate des Rohrinhalts durch Wasser, wie oben gereinigt, den Schmp. 258°, gab auch auf die Diacetylverbindung stimmende Analysenwerte.

0.1472 g Sbst.: 0.3811 g CO₂, 0.0590 g H₂O.

C₁₈H₁₃O₄N. Ber. C 70.36, H 4.25.

Gef. » 70.61, » 4.45.

233. Franz Kunckell: Über das 1-Chloracetyl-2.4-dichlorbenzol.

[Mitteilung aus dem Chem. Universitätslaboratorium Rostock.]

(Eingegangen am 3. April 1907.)

Mehrere Mitteilungen sind von mir an dieser Stelle über aromatische Halogenketone schon gemacht worden. In jüngster Zeit untersuche ich die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Dichlorbenzole. Während es mir leicht gelang, den Chloracetylrest in *m*-Dichlorbenzol einzuführen, habe ich diese Reaktion mit *p*-Dichlorbenzol nicht erreichen können. Mehrere Male habe ich *p*-Dichlorbenzol und Chloracetylchlorid in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid zusammengebracht, aber stets ohne den gewünschten Erfolg. Es half hier weder das Sonnenlicht, noch ein Überschuß von Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid und ebenso wenig

¹⁾ Diese Berichte 12, 1569 [1879].

längeres Erhitzen des Reaktionsgemisches. Ich kam daher zu der Annahme, daß sich ein Chloracetylrest nicht benachbart zu einem Halogenatom stellen könne. Dieses ist aber nicht der Fall, denn beim *m*-Dichlorbenzol gelingt diese Reaktion sehr leicht.

1-Chloracetyl-2,4-dichlor-benzol, $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$.

In ein Gemisch von 5 g *m*-Dichlorbenzol, 7 g Chloracetylchlorid und 50 g Schwefelkohlenstoff trug ich nach und nach 20 g feingepulvertes Aluminiumchlorid ein. Auch selbst im hellen Sonnenlichte trat keine Reaktion ein. Als ich aber das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt hatte, begann die Reaktion unter stürmischer Salzsäureentwicklung, und nach kurzer Zeit färbte sich die Flüssigkeit kirschrot. Nach einstündigem Erhitzen (ohne Steigrohr und Kühler) trennte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, eine rote dickflüssigere und eine farblose. Zur Vervollständigung der Umsetzung ließ ich das Reaktionsgemisch noch drei Stunden an einem warmen Orte stehen. Alsdann goß ich die zähflüssige, rotbraune Masse in Eiswasser. Die anfangs ölige Substanz wurde nach kräftigem Umrühren bald fest. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin erzielte ich ungefähr 2 cm lange, schwach gelblich gefärbte Prismen. Schmp. 57°.

0.1547 g Sbst.: 0.2964 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{OCl}_3$. Ber. Cl 47.7. Gef. Cl 47.4.

Um die Stellung des Chloracetylrestes nachzuweisen, oxydierte ich 0.5 g des Ketons mit 2 g Kaliumpermanganat in schwach schwefelsaurer Lösung. Die Oxydation muß auf dem Drahtnetz, nicht auf dem Wasserbade, vorgenommen werden. Aus dem sauren, wäßrigen Filtrate schieden sich nach einiger Zeit filzige Nadeln aus, die bei 158° schmolzen. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Wasser blieb derselbe Schmelzpunkt. Ich hatte so die von Lellmann und Klotz¹⁾ aus 2,4-Dichlortoluol durch Behandeln mit Salpetersäure dargestellte 2,4-Dichlor-benzoessäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{COOH}$, erhalten, und damit ist bewiesen, daß der Chloracetylrest *o*-ständig zu einem Chloratom sich befindet.

Dieselbe Reaktion wurde auch mit Erfolg auf *m*-Chlor und Bromacetanilid und ähnliche Verbindungen ausgedehnt. Hr. cand. chem. A. Richartz ist mit der eingehenden Untersuchung dieser Substanzen beschäftigt, und in Kürze wird es uns möglich sein, mehr hierüber berichten zu können.

Rostock, den 2. April 1907.

¹⁾ Ann. d. Chem. **231**, 316.