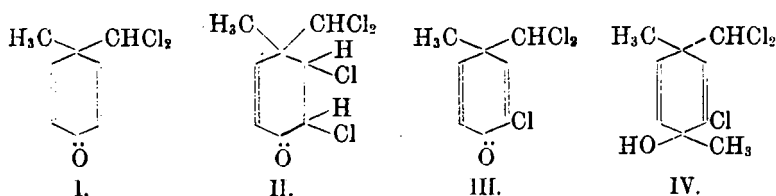


103. K. Auwers: Zur Kenntnis hydroaromatischer Verbindungen: Über Chlorderivate von hydroaromatischen Ketonen und Semibenzolen.

(Eingegangen am 13. März 1911.)

Die zweifach ungesättigten Ketone, die aus *ortho*- und *para*-methylierten Phenolen mit Chloroform und Alkali entstehen, sind hinsichtlich der Lage ihrer Doppelbindungen den Chinonen analog gebaut. Es war daher nicht unwahrscheinlich, daß sie zu ähnlichen Additionsreaktionen befähigt seien wie die Chinone, also z. B. Halogene anlagern können. Die bisherigen Versuche haben diese Erwartung bestätigt, denn die Ketone der *para*-Reihe, die vorläufig allein nach dieser Richtung hin untersucht worden sind, nehmen je nach ihrer Konstitution und den Versuchsbedingungen 2 oder 4 Atome Chlor auf. Aus diesen Additionsprodukten lassen sich im Kern gechlorte hydroaromatische Ketone gewinnen, die dann weiter nach den früher erprobten Methoden in Semibenzol-Derivate und aromatische Verbindungen umgewandelt werden können.

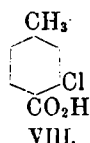
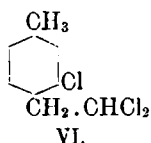
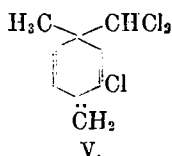


Das aus *p*-Kresol erhaltliche Keton I geht, wenn man es in trockenem Zustand oder in Lösung mit Chlor behandelt, zunächst in das Dichlorid II über, eine gut krystallisierte Verbindung, die bei 118—120° unter Gasentwicklung schmilzt. Obwohl sie sich mit Wasserdämpfen destillieren läßt, fängt sie beim Aufbewahren bald an, sich zu zersetzen.

Natronlauge, Natriumacetat und ähnliche Mittel entziehen dem Dichlorid mit größter Leichtigkeit 1 Mol.-Gew. Salzsäure. Das dreifach gechlorte Keton III ist, wie das Ausgangsmaterial, ein beständiger, fester Körper, schmilzt bei 67° und siedet unter 22 mm Druck unzersetzt bei 189.5—190°. Sein Semicarbazon schmilzt bei 181—182°.

Grignards Reagens verwandelt das Keton in den Alkohol IV. Dieser ist beständiger als die Mehrzahl der früher beschriebenen Alkohole ähnlicher Art, denn er schmilzt bei der verhältnismäßig hohen Temperatur von 104° ohne Zersetzung. Bei längerem Aufbewahren verwandelt sich jedoch die Substanz in eine amorphe, gelbe Masse.

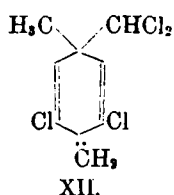
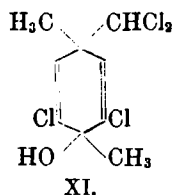
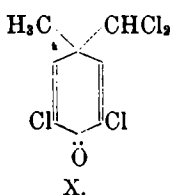
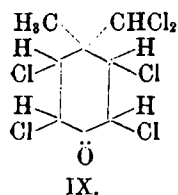
Die Wasserabspaltung aus dem tertiären Carbinol kann, wie in ähnlichen Fällen, durch Schütteln mit kalter hochprozentiger Ameisensäure bewirkt werden.



Auf die Reindarstellung des dabei entstehenden, leicht veränderlichen Semibenzol-Derivates V wurde verzichtet, der Körper vielmehr nur oberflächlich gereinigt und dann sofort in das isomere aromatische Chlorid VI verwandelt. Die Umlagerung tritt unter stürmischem Aufsieden ein, sobald das Methenderivat auf etwa 80° erhitzt wird. Der Körper siedet bei 148° unter 19 mm Druck und zeigt das typische optische Verhalten substituierter Benzole: normale spezifische Refraktion und mäßig erhöhte Dispersion, während das Semibenzolderivat starke optische Exaltationen aufweist.

Um den Ort des im Kern befindlichen Chloratoms aller dieser Trichloride zu ermitteln, führte man das aromatische Chlorid durch Kochen mit alkoholischem Alkali in das Styrol VII über und oxydierte dieses, ohne nähere Untersuchung, durch Kaliumpermanganat zu einer gechlorten *p*-Toluylsäure. Von den beiden möglichen Isomeren schmilzt die 2-Chlortoluylsäure bei 194—196°, das 3-Derivat bei 155—155.5°¹⁾. Da das Oxydationsprodukt bei 154—155° schmolz, lag die zweite Verbindung — VIII — vor, und damit war die Konstitution aller besprochenen Verbindungen im Sinne der oben gegebenen Formeln aufgeklärt.

Läßt man auf das Keton I 2 Mol.-Gew. Chlor oder mehr einwirken, so entstehen Tetrachloride von der Formel IX. Je nach den Versuchsbedingungen erhält man dabei entweder eine Verbindung vom



Schmp. 135—136°, oder ein Isomeres, das bei 176° schmilzt, oder Gemische von beiden. Die erste der beiden Substanzen beginnt nach einigen Wochen sich zu zersetzen und spaltet beim Kochen mit

¹⁾ Claus und Davidsen, J. pr. [2] 39, 491 [1889].

Wasser sofort Salzsäure ab; die zweite bleibt jahrelang unverändert und wird von Wasser etwas weniger leicht zersetzt als das Isomere. Man kann daraus schließen, daß in dem Körper (135—136°) die *cis-trans*-Form des Tetrachlorids vorliegt, in der Verbindung (176°) dagegen die *cis*-Modifikation. Dem entsprechen auch die Schmelzpunkte, denn beispielsweise schmilzt von den stereoisomeren Benzolhexachloriden gleichfalls die *cis*-Form wesentlich höher als die *trans*-Form.

Kochendes Wasser oder — besser und rascher — Alkalien oder Acetate führen beide Tetrachloride in das zweifach im Kern gechlorote Keton X über, das bei 97—98° schmilzt. Als zweifach *ortho*-substituiertes Keton reagiert die Substanz nicht mit Semicarbazid, läßt sich dagegen in der Wärme durch Magnesiumjodmethyl glatt in den tertiären Alkohol XI überführen. Die Stellung der beiden Chloratome im Kern wurde durch Reduktion des Ketons X zum *o*-Dichlor-*p*-kresol bewiesen, die bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig glatt eintrat.

Bei dieser Gelegenheit wurde festgestellt, daß dieses Phenol ein Hydrat bilden kann.

Wie wahrscheinlich alle ähnlich konstituierten Alkohole tritt auch die Verbindung XI in zwei stereoisomeren Formen auf, von denen jedoch nur die höher schmelzende und schwerer lösliche in reinem Zustande erhalten wurde. Diese Substanz vom Schmp. 104° zeichnet sich noch mehr als die um ein Chloratom ärmere analoge Verbindung vom gleichen Schmelzpunkt durch ihre große Beständigkeit aus. Während die meisten dieser Alkohole schon in der Kälte mehr oder weniger rasch Wasser abspalten und nur wenige unzersetzt schmelzen, kann dieser Alkohol sogar unzersetzt im Vakuum destilliert werden¹⁾. Übrigens ist auch die isomere Modifikation beständig, denn ein Gemisch der beiden Substanzen ging unter 18 mm Druck zwischen 176° und 181° ohne sichtbare Zersetzung über und das zähe, sirupartige Destillat erstarrte beim Impfen mit etwas festem Alkohol allmählich zu einer Krystallmasse, die wiederum ein Gemisch der beiden Isomeren darstellte.

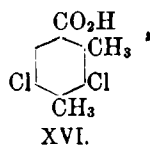
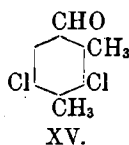
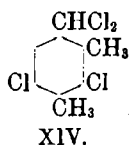
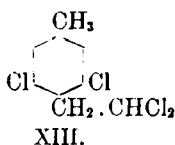
Ähnlich widerstandsfähig ist der Alkohol auch gegen wasserentziehende Mittel. Als z. B. eine kleine Probe der Verbindung (104°) mit Kaliumbisulfat im Reagensglas erhitzt wurde, war keine Wasserabspaltung zu bemerken, sondern der Alkohol destillierte aus dem

¹⁾ Vor kurzem ist festgestellt worden, daß auch einer der früher beschriebenen Alkohole im Vakuum destillierbar ist, wenn man ihn zuvor auf besondere Weise reinigt. Es soll darüber bei anderer Gelegenheit Näheres mitgeteilt werden.

Gemisch heraus und setzte sich an den oberen Teil des Glases in Krystallen ab.

Auch 98-prozentige Ameisensäure, das beste Mittel zur Wasserentziehung bei diesen Substanzen, läßt den Körper in der Kälte und bei gelindem Erwärmen unangegriffen; erst bei stärkerem Erhitzen tritt eine Reaktion ein, bei der das Semibenzol-Derivat XII, ein fast farbloses Öl, entsteht.

Ob diese Verbindung bei einer der verschiedenen Darstellungen völlig rein erhalten wurde, ist fraglich, da bei der verhältnismäßig hohen Temperatur, die zu ihrer Entstehung erforderlich ist, leicht ein Teil des unbeständigen Körpers bereits in das aromatische Chlorid XIII — Sdp.₁₃ = 159° — übergegangen sein konnte, und eine derartige Verunreinigung sich analytisch nicht nachweisen ließ.



Daß die gewonnenen Präparate zum mindestens der Hauptsache nach aus jenem Methenderivat bestanden, beweist ihr physikalisches und chemisches Verhalten, denn ihre molekulare und spezifische Refraktion und Dispersion waren erhöht, Kaliumpermanganat griff sie schon in der Kälte rasch an, und beim Erwärmen auf etwa 80° lagerten sie sich explosionsartig in das isomere Benzolderivat XIII um.

Da die Stellung der Chloratome im Kern schon festgestellt worden war, konnte auf den Abbau des Chlorids über das Styrol zu einer Dichlortoluylsäure verzichtet werden.

Dagegen wurde noch die Einwirkung von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf den Alkohol vom Schmp. 104° studiert. Bei gemäßigter Einwirkung der Säure (vergl. experimentellen Teil) trat nur wenig Salzsäure auf, und das Reaktionsprodukt war ein sehr beständiger Körper vom Schmp. 44—45°, der aromatischen Charakter besaß. Brachte man den Alkohol und die Säure in innigere Berührung, oder wendete man statt der gewöhnlichen konzentrierten Säure schwach rauchende an, so entstand unter reichlicher Bildung von Salzsäure eine Substanz, die nicht ganz scharf von 108—112° schmolz und sich als ein Aldehyd erwies. In der Regel bildeten sich daneben kleine Mengen einer Säure vom Schmp. 191°. Beide Substanzen waren gleichfalls unzweifelhaft aromatische Substanzen; auch konnte der Aldehyd aus fertig gebildetem Körper (44—45°) und rauchender Schwefelsäure gewonnen und seinerseits durch Oxydation

in die Säure verwandelt werden; alle drei Verbindungen gehörten also der gleichen Reihe an.

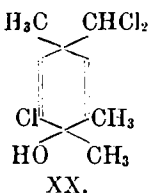
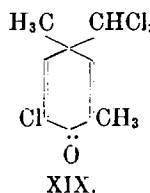
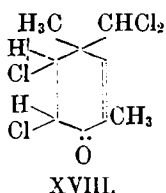
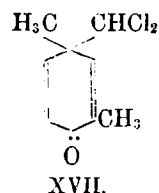
Nun ist früher an mehreren Beispielen¹⁾ gezeigt worden, daß Semibenzolderivate durch konzentrierte Schwefelsäure in aromatische Aldehyde verwandelt werden, wobei von der Gruppe $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CHCl}_2 \end{matrix}$ das Methyl wandert, während das Dichlormethyl seinen Platz behält und zur Aldehydgruppe wird. Man darf daher das Gleiche auch im vorliegenden Fall annehmen. Danach verwandelt die Schwefelsäure den hydroaromatischen Alkohol unter intermediärer Bildung des Methenderivates XII in das Chlorid XIV, ein Zwischenprodukt, das bei den früher untersuchten analogen Reaktionen nicht gefaßt werden konnte. Für den Aldehyd und die Säure ergeben sich dann die Formeln XV und XVI.

Ein Versuch, die angenommene Konstitution dieser Verbindungen durch Reduktion der zweifach gechlorten Säure zur *m*-Xylylcarbon-säure zu beweisen, konnte leider wegen der geringen Substanzmenge, die nur noch zur Verfügung stand, nicht durchgeführt werden. Da jedoch die Säure sich beim Erwärmen mit 3-prozentiger methylalkoholischer Salzsäure leicht und glatt verestern läßt, ist auch ohne jenen Beweis ihre Struktur nicht zu bezweifeln, denn eine Säure von

der Formel $\text{CH}_3 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{matrix} \text{CO}_2\text{H}$, die allein noch in Betracht käme, würde

nach dem V. Meyerschen Estergesetz voraussichtlich nur sehr schwer in einen Ester übergeführt werden können.

Analoge Versuche, wie mit dem Keton I, sind mit der homologen Verbindung XVII, die leicht aus *as. m*-Xylenol erhältlich ist, angestellt worden.



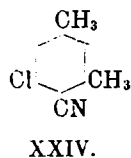
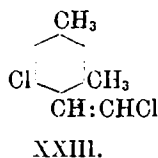
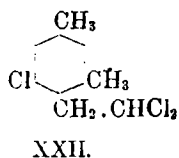
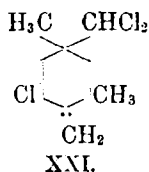
Hier bleibt der Chlorierungsprozeß bei der Bildung des Dichlorids XVIII — Schmp. 100° — stehen; wenigstens waren alle Versuche, ein zweites Molekül Chlor anzulagern, erfolglos.

Salzsäure abspaltende Mittel verwandeln das Dichlorid glatt in das Keton XIX, das bei 55—56° schmilzt und kein Semicarbazon liefert.

¹⁾ Vergl. z. B. A. 352, 239 f. [1906].

Mit Grignards Reagens erhält man aus dem Keton den Alkohol XX vom Schmp. 80°, der beim Aufbewahren lange, aber nicht unbegrenzt, haltbar ist. Auch dieses zweifach ungesättigte Carbinol ist bei höherer Temperatur recht beständig, denn man kann es weit über seinen Schmelzpunkt erhitzen, ohne daß eine Abspaltung von Wasser eintritt.

Dagegen verliert der Alkohol beim Schütteln mit hochprozentiger Ameisensäure Wasser und geht in das Semibenzol-Derivat XXI



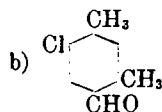
über, ein blaßgelbes Öl, das die für diese Körper charakteristischen optischen Exaltationen besitzt. Die Substanz ist verhältnismäßig beständig, denn erst bei 80° fängt sie an, sich in das aromatische Chlorid XXII umzulagern. Bei höherer Temperatur geht, wie üblich, die Umwandlung unter plötzlichem heftigem Aufsieden vor sich.

Das Umlagerungsprodukt ist ein dickes, gelbliches Öl, siedet unter 17 mm Druck bei 155° und zeigt das optische Verhalten der Benzolderivate.

Das aus dem Chlorid durch Kochen mit alkoholischem Kali gewonnene Styrol-Derivat XXIII ist ein fester, weißer Körper vom Schmp. 38—38.5°.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstand aus dem Styrol ein gechlorter Aldehyd, der nach der Destillation mit Wasserdampf in einer Kältemischung erstarrte, bei Zimmertemperatur jedoch wieder zerfloß. Sein Semicarbazon schmolz bei 219—220°.

Um zu entscheiden, ob in ihm die Verbindung a) oder b) vor-



lag, stellte man nach den Angaben von Gattermann¹⁾ *m*-Xylyl-aldehyd und dessen Mononitroderivat dar, reduzierte dieses mit Natriumbisulfid, Eisenvitriol und Soda zum Amin und ersetzte darin die Amidogruppe nach Sandmeyer durch Chlor. Eine kleine Probe des so erhaltenen Aldehyds, der der Formel b) entsprach, schmolz bei 53° und lieferte ein Semicarbazon vom Schmp. 254°. Der Alde-

¹⁾ A. 374, 372 [1906].

hyd war also nicht identisch mit dem durch Oxydation erhaltenen, und für diesen blieb somit nur die Formel a) übrig.

Ein direkter Beweis konnte hierfür schließlich auf folgendem Wege erbracht werden:

o-Chlor-*as.*-*m*-xylidin wurde nach der Sandmeyerschen Methode in das Nitril XXIV verwandelt, das einen gut krystallisierten Körper vom Schmp. 54° darstellt. Andererseits wurde das Oxim von dem fraglichen Aldehyd durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gleichfalls in das zugehörige Nitril übergeführt. Die sehr kleine Probe konnte nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden, schmolz aber bereits in rohem Zustand bei 50°. Der Schmelzpunkt eines Gemisches beider Präparate lag bei 52°; ihre Identität ist damit hinreichend bewiesen.

Nach den im Vorstehenden skizzierten Versuchen vermag nur das 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadienon, dessen beide Äthylenbindungen zwischen CH-Gruppen liegen, 4 Atome Chlor aufzunehmen, während sich in dem homologen Keton der substituierte Äthylenrest $\text{CH}:\text{C}.\text{CH}_3$ indifferent verhält. Es entspricht dies ganz der bekannten Tatsache, daß das einfachste Benzochinon ein Tetrachlorid liefert, monosubstituierte Benzochinone nur Dichloride und zweiseitig substituierte überhaupt kein Chlor mehr anlagern¹⁾. Immerhin ist noch zu prüfen, ob bei den Cyclohexadienonen auch ein Substituent, der sich in *m*-Stellung zum Carbonyl befindet, die Anlagerung von Chlor verhindert, und ferner ist das Verhalten der analogen Ketone der *o*-Reihe gegen Halogene zu untersuchen.

Als allgemeine Regel darf man weiter nach den bisher untersuchten Beispielen betrachten, daß bei der Abspaltung von Salzsäure aus den Chlor-Additionsprodukten stets die *ortho*-ständigen Chloratome erhalten bleiben.

Auf die Umwandlung der hydroaromatischen Ketone in tertiäre Alkohole und weiter in Semibenzolderivate und aromatische Verbindungen übt der Eintritt von Chloratomen in den Kern keinen wahrnehmbaren Einfluß aus, wohl aber wächst mit der Zahl der Chloratome in sehr bemerkenswerter Weise die Beständigkeit der Cyclohexadienole.

Die ersten Versuche wurden bereits vor einer Reihe von Jahren gemeinsam mit Hrn. M. Hessenland angestellt und später zusammen mit Hrn. F. von der Heyden durch einige Analogieversuche ergänzt. Bei der genaueren Durcharbeitung der Reaktionen und der Feststellung der Konstitution dieser Verbindungen hat mich Hr. Dr.

¹⁾ Literatur: Beilstein, Erg.-Bd. III, 254.

K. Müller mit gewohntem Eifer und Geschick auf das Beste unterstützt.

Experimentelles.

5,6-Dichlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-2-on-4 (II).

Am bequemsten erhält man dieses Dichlorid, wenn man fein zerriebenes 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-ketodihydrobenzol (I) in einer flachen Schale oder auf einer Platte ausbreitet und unter eine mit trockenem Chlor gefüllte Glasglocke bringt. Nach etwa 5 Minuten wird die Masse flüssig und nach weiteren 10 Minuten wieder fest. Jetzt unterbricht man den Prozeß, da bei längerer Einwirkung des Chlors leicht schmierige Produkte entstehen. Auch empfiehlt es sich, nicht mehr als 5 g Keton auf einmal zu verarbeiten.

Gleichfalls in guter Ausbeute gewinnt man das Dichlorid, wenn man im zerstreuten Tageslicht in eine eiskalte Lösung des Ketons in Tetrachlorkohlenstoff so lange Chlor einleitet, bis die Abscheidung von Krystallen nicht mehr zunimmt, oder wenn man äquimolekulare Mengen von Keton und Chlor im gleichen Lösungsmittel unter Zusatz von einem Körnchen Jod auf einander einwirken läßt. Nimmt man hierbei eine 5-proz. Chlorlösung, so beginnt die Abscheidung des Anlagerungsproduktes nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde.

Glänzende, anscheinend reguläre Krystalle, die bei 118—120° unter Gasentwicklung schmelzen. Der Körper ist im allgemeinen mäßig leicht löslich und wird am besten aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0.3169 g Sbst.: 0.4216 g CO₂, 0.0910 g H₂O. — 0.0820 g Sbst.: 0.1795 g AgCl.

C₈H₈OCl₂. Ber. C 36.6, H 3.1, Cl 54.2.

Gef. » 36.3, » 3.2, » 54.1.

Die Verbindung geht mit Wasserdämpfen unzersetzt über, beginnt jedoch beim Aufbewahren schon nach wenigen Tagen Salzsäure abzuspalten.

5-Chlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-2.5-on-4 (III).

Dieser Körper entsteht in annähernd theoretischer Menge, wenn man das Dichlorid mit Methylalkohol verreibt, verdünnte Natronlauge bis zur Lösung hinzutropfen läßt und dann das Reaktionsprodukt durch Wasser ausfällt.

Ebenso gut sind die Ausbeuten, wenn man die Abspaltung von Salzsäure durch Natriumacetat bewirkt. Als beispielsweise 15 g Dichlorid, 6 g Kaliumacetat und 60 g Eisessig 6 Stdn. gekocht worden

waren, fielen auf Zusatz von Wasser 12.5 g reines Umwandlungsprodukt aus, d. b. 96 % der Theorie.

Kurze, büschelförmig verwachsene Nadelchen aus verdünntem Methylalkohol. Schmp. 67°. Im allgemeinen leicht löslich. Unter 22 mm Druck siedet der Körper bei 189.5—190°; das Destillat erstarrt sofort zu einer schneeweißen Krystallmasse.

0.1591 g Sbst.: 0.3062 g AgCl.

$C_8H_7OCl_3$. Ber. Cl 47.2. Gef. Cl 47.6.

Zur Überführung in das Semicarbazon ließ man eine Lösung von Keton, Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat in verdünntem Alkohol 1 Tag bei 40—50° stehen. Beim Erkalten schieden sich derbe, weiße Nadeln aus, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol und aus Methylalkohol konstant bei 181—182° schmolzen, jedoch etwas vorher erweichten.

0.0971 g Sbst.: 0.1482 g AgCl.

$C_9H_{10}ON_3Cl_3$. Ber. Cl 37.7. Gef. Cl 37.8.

Die Substanz ist im allgemeinen ziemlich leicht löslich. Erwärmt man sie mit 30-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so wird das Keton von Schmp. 67° zurückgebildet.

5-Chlor-1.4-dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-2.5-ol-4 (IV).

Zur Darstellung dieses Alkohols wurde ein Gemisch von 9.5 g dreifach gechlortem Keton, 2 g Magnesium, 10 g Jodmethyl und 100 ccm trockenem Äther in der Kälte zur Reaktion gebracht und in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach dem Absaugen des Äthers hinterblieb eine weiße Krystallmasse, die mehrfach aus Ligroin + Petroläther umkrystallisiert wurde.

Der Körper bildet weiße Nadeln und schmilzt ohne Zersetzung bei 104°; beim Aufbewahren zerfließen aber auch ganz reine Präparate allmählich zu einem gelben Harz. In den meisten Mitteln ist die Substanz schon in der Kälte leicht löslich.

0.3771 g Sbst.: 0.6696 g AgCl.

$C_9H_{11}OCl_3$. Ber. Cl 44.1. Gef. Cl 43.9.

5-Chlor-1-methyl-1-dichlormethyl-4-methen-cyclohexadien-2.5 (V)
und

5-Chlor-1-methyl-4-[ββ-dichloräthyl]-benzol (VI).

Um dem hydroaromatischen Alkohol Wasser zu entziehen, schüttelte man ihn 10 Minuten mit der 8—10-fachen Menge starker Ameisensäure, goß das Gemisch in Wasser, nahm das Öl in Äther auf, schüttelte mit Soda durch, trocknete über Chlorcalcium und saugte schließlich unter vermindertem Druck den Äther ab, bis der

Brechungswinkel des zurückgebliebenen wasserhellen Öles sich nicht mehr änderte.

Die optische Untersuchung des Produktes deutete darauf hin, daß dem erwarteten Semibenzolderivat noch unzersetzter Alkohol beige-mengt war. Da in erster Linie die Stellung des im Kern befindlichen Chloratoms festgestellt werden sollte, sah man von der minder wichtigen Reindarstellung dieses Methenderivates ab und verwandelte das Produkt durch Erhitzen im Vakuum direkt in das aromatische Chlorid. Als das Bad 85° warm war, siedete der Kolbeninhalt stürmisch auf; bei der nun folgenden Destillation ging die Hauptmenge unter einem Druck von 22 mm bei 152.6—153.4° über. Bei einer nochmaligen Rektifikation destillierte das farblose Öl unter 19 mm Druck bei 147.8—148.6°.

0.1455 g Sbst.: 0.2758 g AgCl.

$C_9H_9Cl_2$. Ber. Cl 47.6. Gef. Cl 46.9.

$d_4^{20.4} = 1.2873$. — $n_D = 1.54528$, $n_D = 1.55012$, $n_D = 1.56130$, $n_D = 1.57143$ bei 20.3°.

	M_x	M_D	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_9H_9Cl_2$ $\bar{5}$.	54.41	54.76	1.16	1.87
Gef.	54.89	55.29	1.33	2.16
EM	+ 0.48	+ 0.53	+ 0.17	+ 0.29
$E\Sigma$	+ 0.21	+ 0.24	+ 15%	+ 16%

Durch 5-stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge spaltete man aus dem Chlorid 1 Mol.-Gew. Salzsäure ab. Das entstandene *o*-Chlor-*p*-methyl- β -chlor-styrol (VII) wurde ohne weitere Reinigung in wäßrigem Aceton mit Kaliumpermanganat — 3.3 g auf 2 g Styrol — oxydiert. Als die vom Braunstein abfiltrierte Flüssigkeit in Wasser gegossen wurde, schieden sich feine, seidenglänzende, weiße Nadeln einer chlorhaltigen Säure aus. In rohem Zustand schmolz die Substanz bei 150—152°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Ligroin und wenig Benzol bei 154—155°. Demnach lag die *o*-Chlor-*p*-toluylsäure (VIII) vor.

Zur weiteren Identifizierung wurde noch die Molekulargröße der bei der Oxydation entstandenen Säure durch eine Titration festgestellt.

0.1751 g Substanz neutralisierten 10.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, statt ber. für $C_8H_7O_2Cl$ 10.3 ccm.

cis, trans-2.3.5.6-Tetrachlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-4 (IX).

Dieser Körper wurde zuerst erhalten, als zu einer 8-proz. Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff, die 2 Mol.-Gew. Chlor enthält,

1 Mol.-Gew. vom Keton I und ein wenig Jod gegeben wurden. Die Flüssigkeit erwärmte sich, und nach 5—10 Minuten schieden sich reichlich Krystalle ab, deren Menge durch starke Abkühlung des Gemisches noch vermehrt wurde.

Bei dem ersten Versuch war die Ausbeute ziemlich befriedigend, denn es wurden aus 5 g Keton ungefähr 5 g Anlagerungsprodukt gewonnen. Spätere Versuche lieferten jedoch, obwohl nach Möglichkeit die gleichen Bedingungen eingehalten wurden, regelmäßig nur etwa halb so viel von dem Chlorid. Dagegen wurden wieder bessere Ausbeuten erzielt, als man auf 1 Mol.-Gew. Keton 3 statt 2 Mol.-Gew. Chlor anwandte und der Lösung etwas Eisenpulver zufügte. Die Chlorierung war gewöhnlich nach 2 Stdn. vollendet. Zur Reinigung krystallisierte man den Körper aus Ligroin um.

Die Krystalle des Körpers zeigen gleichfalls regulären Habitus und schmelzen bei 135—136° unter Zersetzung. Die Substanz ist im allgemeinen mäßig leicht löslich.

0.2353 g Sbst.: 0.2469 g. CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.1286 g Sbst.: 0.3315 g Ag Cl.

C₈H₈OCl₆. Ber. C 28.8, H 2.4, Cl 64.0.
Gef. » 28.6, » 2.6, » 63.7.

Die Verbindung ist wesentlich beständiger als das Dichlorid (118—120°), denn erst nach mehreren Wochen beginnt sich Abspaltung von Salzsäure bemerkbar zu machen. Kochendes Wasser zersetzt sie aber sofort, und mit den Dämpfen geht das zweimal im Kern gechlorte Keton vom Schmp. 97° über (vgl. unten).

cis-2.3.5.6-Tetrachlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-4 (IX).

Leitet man in eine Lösung des Methyl-dichlormethyl-*p*-ketodihydrobenzols in Schwefelkohlenstoff, die von der Sonne belichtet wird, einen langsamen Strom trocknen Chlors, so scheiden sich zunächst nach einiger Zeit Krystalle des Dichlorids vom Schmp. 118—120° aus. Bei weiterem Einleiten von Chlor geht der Körper jedoch wieder in Lösung, und erst nach längerer Zeit — etwa 3 Stdn. — setzen sich an den Gefäßwandungen diamantglänzende Würfel ab; ihre Menge vermehrt sich, wenn man die Lösung noch längere Zeit verschlossen im Sonnenlicht stehen läßt.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin und wenig Benzol ist das Tetrachlorid rein und schmilzt dann unter Zersetzung bei 176°. Der Körper ist schwerer löslich als die isomere Verbindung.

0.3178 g Sbst.: 0.3374 g CO₂, 0.0737 g H₂O. — 0.1302 g Sbst.: 0.3354 g Ag Cl.

C₉H₈OCl₆. Ber. C 28.8, H 2.4, Cl 64.0.
Gef. » 29.0, » 2.6, » 63.7.

Die Ausbeute war in der Regel recht mäßig. Allerdings konnte aus der zähen, weißen Masse, die beim Verdunsten der ursprünglichen Mutterlauge hinterblieb, durch Verreiben mit Methylalkohol noch eine weitere Menge des Körpers gewonnen werden; zum größten Teil bestand jedoch der Rückstand aus dem Zersetzungsprodukt des Tetrachlorids, dem Dihydrobenzolderivat vom Schmp. 97° (vgl. unten).

In reinem Zustand ist das Tetrachlorid bei weitem beständiger als die analogen Verbindungen, denn ein vor mehreren Jahren dargestelltes Präparat ist noch völlig unverändert.

Als eine Probe des Körpers mit Wasser gekocht wurde, rief nach 2 Minuten Silbernitrat nur eine Opaleszenz in der Flüssigkeit hervor; nach 6-stündigem Kochen war alles Tetrachlorid in das Keton (97°) verwandelt, das ohne weitere Reinigung den Schmp. 95° besaß.

3.5-Dichlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-2.5-on-4 (X).

Diesen Körper gewinnt man stets in vortrefflicher Ausbeute, wenn man eines der beiden Tetrachloride, in rohem oder reinem Zustande, mit alkoholischer Lauge schwach erwärmt oder in essigsaurer Lösung mit Kaliumacetat erhitzt oder längere Zeit mit Wasser kocht. Am bequemsten stellt man die Verbindung direkt aus dem ursprünglichen Keton dar, ohne das als Zwischenprodukt auftretende Gemisch der Tetrachloride zu isolieren.

Beispielsweise leitete man in eine Lösung von 60 g Keton in 200 g Tetrachlorkohlenstoff einen Tag lang Chlor ein, verdunstete die Flüssigkeit in einer flachen Schale, wobei sich bereits Salzsäure abspaltete, nahm den zähen Rückstand in Eisessig auf, fügte das dreifache Gewicht Kaliumacetat hinzu und kochte so lange, bis die Menge des abgeschiedenen Chlorkaliums nicht mehr zunahm. Beim Eingießen in Wasser schied sich das Reaktionsprodukt in krystallinischer Form ab und schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 95°. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug 62 g = 75 % der Theorie.

In reinstem Zustand schmilzt der Körper bei 97°. Farblose, flache Nadeln. Leicht löslich in Äther und Benzol, weniger in Alkohol, schwer in Ligroin.

0.1287 g Sbst.: 0.2824 g AgCl.

$C_9H_8OCl_4$. Ber. Cl 54.6. Gef. Cl 54.3.

Daß das Keton mit Semicarbazid auch bei längerer Behandlung nicht reagiert, entspricht dem allgemeinen Verhalten zweifach ortho-substituierter cyclischer Ketone und Chinone.

Zur *Reduktion* des Ketons (3 g) trug man in seine siedende essigsaure Lösung allmählich die 5-fache Menge Zinkstaub ein und leitete nach etwa 3 Stunden Wasserdampf durch die Flüssigkeit. Der ätherischen Ausschüttelung des Destillats entzog man durch Natronlauge das entstandene Phenol, nahm dieses nach dem Ansäuern erneut in Äther auf und verjagte schließlich nach dem Trocknen den Äther.

Das *o,o*-Dichlor-*p*-kresol hinterblieb als schwach gelblich gefärbtes Öl, das für sich erst nach langem Stehen erstarrte, sofort jedoch beim Verreiben mit etwas Wasser. Krystallisierte man die Masse darauf aus niedrig siedendem Petroläther unter Eiskühlung um, so erhielt man lange, farblose, glänzende Nadeln, die konstant bei 38–39° schmolzen. Dieses Produkt blieb nach dem Schmelzen, wie das ursprüngliche, lange Zeit flüssig, erstarrte aber wie dieses auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser augenblicklich zu weißen Krystallen, die nach dem Trocknen bei 41–42° schmolzen. Hierbei entstand eine durch Wassertröpfchen getrübe Flüssigkeit. Krystallisierte man die Substanz vom Schmp. 41–42° aus Petroläther um, so wurde das Produkt vom Schmp. 38–39° zurückerhalten.

Schon Claus und Riemann¹⁾ haben beobachtet, daß das *o,o*-Dichlor-*p*-kresol in zwei Modifikationen auftritt, deren Schmelzpunkte bei 39° und 42° liegen. Die erste Form erhielten sie aus heißen, konzentrierten Lösungen der Substanz in Petroläther; die zweite bei langsamem Verdunsten verdünnter Lösungen. Auch beobachteten sie, daß die Krystalle vom Schmp. 42° nach einiger Zeit undurchsichtig wurden und dann bei 39° schmolzen.

Die naheliegende Erklärung aller dieser Erscheinungen, daß nämlich das Dichlorkresol ein Hydrat bilden kann, das sein Wasser leicht wieder abgibt, wurde durch die folgende Analyse der höher schmelzenden Form als richtig erwiesen.

0.3777 g Subst.: 0.5635 g AgCl.

$C_7H_6OCl_2 + H_2O$. Ber. Cl 36.4. Gef. Cl 36.9.

Für das wasserfreie Phenol berechnen sich 40.1 % Cl.

Zur weiteren Identifizierung des Reduktionsproduktes wurde ein Vergleichspräparat aus *p*-Kresol und Sulfurylchlorid nach der Vorschrift von Mazzara und Lamberti²⁾ dargestellt, das in allen Stücken mit jenem übereinstimmte. Auch die Benzoylderivate beider Präparate waren identisch und zeigten den von Zincke³⁾ angegebenen Schmp. 91°.

¹⁾ B. 16, 1599 [1883].

²⁾ G. 26, II, 400 [1896].

³⁾ A. 328, 278 [1903].

Bei Gelegenheit dieser Versuche wurde einmal auch *o*-Monochlor-*p*-kresol erhalten. Das noch nicht beschriebene Benzoat dieses Phenols krystallisiert aus Petroläther in glänzenden, farblosen, sechseckigen Platten und schmilzt bei 71—72°.

3.5-Dichlor-1.4-dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-2.5-ol-4 (XI).

Von den verschiedenen Darstellungen dieses Körpers, die im wesentlichen gleichartig verliefen, sei folgende beschrieben:

Zu einer warmen Lösung von 6 g Magnesium und 40 g Jodmethyl in 150 ccm Äther ließ man eine Auflösung von 31 g des eben beschriebenen, zweifach gechlorten Ketons in 250 ccm Äther tropfen. Das Gemisch geriet in lebhaftes Sieden und wurde nach beendigtem Zusatz des Ketons noch $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Nach Zersetzung des Reaktionsproduktes durch eiskalte Salmiaklösung wurde die ätherische Schicht über Natriumsulfat getrocknet, dann der Äther zum größten Teil abdestilliert und der Rest in einer Schale verdunsten gelassen. Der krystallinische Rückstand wurde mit niedrig siedendem Petroläther verrieben und darauf abgesaugt.

Aus zwei solchen Versuchen erhielt man zusammen 60 g Rohprodukt, das ein Gemisch zweier stereoisomerer Alkohole darstellte und überwiegend aus der höher schmelzenden Modifikation bestand. Weitere Mengen, namentlich des niedriger schmelzenden Isomeren, konnten durch Eindunsten der Mutterlauge gewonnen werden.

Für alle Umlagerungsversuche können die Rohprodukte ohne weiteres verwendet werden.

Die reine hochschmelzende Modifikation erhält man am besten durch Umkrystallisieren aus Ligroin. In dem gewählten Beispiel gewann man durch einmalige Krystallisation aus diesem Mittel 40 g schneeweißer Nadeln, die bei 100—106° schmolzen, demnach nur noch wenig Beimengungen enthielten.

Der Schmelzpunkt dieser Substanz wies bei den einzelnen Versuchen kleine Schwankungen auf. In der Regel lag er bei 103—104°, mitunter bei 102—103°, in vereinzelt Fällen bei 104—106°. Man kann also etwa 104° als den mittleren Schmelzpunkt bezeichnen.

Kurze, glänzende, spröde Nadeln. Leicht löslich in allen organischen Mitteln, außer Ligroin und Petroläther.

0.1273 g Sbst.: 0.2636 g AgCl.

$C_9H_{10}OCl_4$. Ber. Cl 51.5. Gef. Cl 51.2.

Krystallisiert man ein beliebiges Präparat des Alkohols aus Benzol um, so erhält man glänzende Nadeln, die scharf und konstant

bei 97—98° schmelzen. Die wieder erstarrte Substanz schmilzt dagegen bei 104°. Die nähere Untersuchung ergab, daß jene Modifikation Krystallbenzol enthält, und zwar $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.

Qualitativ wurde das Benzol nachgewiesen, indem man 3 g Substanz in einem schwachen Luftstrom erwärmte, das entweichende Benzol in einer eisgekühlten Vorlage auffing und es durch Überführung in *m*-Dinitrobenzol vom Schmp. 90° identifizierte.

Die Quantität ergab sich aus folgender Analyse:

0.1928 g Subst.: 0.3549 g AgCl.

$C_9H_{10}OCl_4 + \frac{1}{2}C_6H_6$. Ber. Cl 45.1. Gef. Cl 45.5.

Die niedrigschmelzende Form des Alkohols hat sich aus den Mutterlaugen nicht in völlig reinem Zustand isolieren lassen. Auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther pflegten die Präparate unscharf zwischen 60° und 70° zu schmelzen und enthielten daher vermutlich noch etwas von der isomeren Modifikation beigemischt.

Daß dieser hydroaromatische Alkohol ungewöhnlich beständig gegen höhere Temperatur und wasserentziehende Mittel ist, wurde schon in der Einleitung hervorgehoben.

3.5-Dichlor-1-methyl-1-dichlormethyl-4-methen-cyclohexadien-2.5 (XII).

Das erste Präparat dieses Körpers wurde erhalten, als 3 g des hydroaromatischen Carbinols mit 15 g konzentrierter Ameisensäure 5 Minuten gekocht wurden. Man goß darauf in Wasser, nahm das Öl in Äther auf, schüttelte den Auszug mehrfach mit 10-prozentiger Natronlauge durch und saugte nach dem Trocknen über Chlorcalcium den Äther im Vakuum ab.

Bei einer zweiten Darstellung wurden 9 g Alkohol mit 50 g Ameisensäure erwärmt. Zunächst entstand eine klare Lösung, doch bei 65—70° trübte sich die Flüssigkeit plötzlich unter Abscheidung von Öltröpfchen. Man schüttelte das Gemisch noch $\frac{1}{4}$ Stunde und arbeitete es dann wie oben auf.

Beide Präparate stellten schwach gelblich gefärbte, dickflüssige, würzig riechende Öle dar, die alle Merkmale der Semibenzolderivate zeigten.

Da eine Analyse nichts darüber aussagen konnte, ob die Substanzen einheitlich oder durch bereits gebildetes aromatisches Chlorid verunreinigt waren, beschränkte man sich auf eine Untersuchung des optischen Verhaltens des Körpers, wozu das zweite Präparat diente.

$d_4^{17.2} = 1.4080$; daraus $d_4^{16.7} = 1.4084$. — $n_D = 1.57462$, $n_D = 1.58005$, $n_B = 1.59387$ bei 16.7°.

1) Die Linie H_7 konnte nicht gemessen werden.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_8Cl_4 \sqrt[3]{3}$	59.24	59.63	1.25
Gef.	60.48	60.95	1.65
EM	+ 1.24	+ 1.32	+ 0.40
EΣ	+ 0.48	+ 0.51	+ 32%

Die optischen Exaltationen sind sehr deutlich, jedoch wesentlich geringer, als bei Semibenzolderivaten ohne kernständige Chloratome¹⁾. Es ist nicht wahrscheinlich, daß der geringere Betrag der Exaltation lediglich durch etwa vorhandenes optisch normales Benzolderivat bedingt ist, vielmehr ist anzunehmen, daß die beiden Chloratome, die in die Konjugationen eingetreten sind, ähnlich wie Alkyle als »störende« Substituenten wirken und die Exaltationen herabdrücken. Die Prüfung dieser Frage ist im Gang.

3.5-Dichlor-1-methyl-4- $[\beta, \beta$ -dichloräthyl]-benzol (XIII).

Das Semibenzolderivat wurde bis zum Eintritt des heftigen Aufsidens über freier Flamme erhitzt; dabei färbte sich die Masse dunkel, und etwas Salzsäure trat auf. Das Reaktionsprodukt wurde in ätherischer Lösung mit Soda gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dreimal im Vakuum rektifiziert. Farbloses Öl. $Sdp_{15} = 158.5-159.5^\circ$.

Da die Substanz infolge des Salzsäure-Verlustes etwas von dem zugehörigen Styrolerivat enthielt, das durch fraktionierte Destillation nicht zu entfernen war, fiel die Chlorbestimmung etwas zu niedrig aus.

0.2890 g Sbst.: 0.6302 g Ag Cl.

$C_9H_8Cl_4$. Ber. Cl 55.0. Gef. Cl 53.9.

Die physikalischen Konstanten des Präparates sind daher auch nicht einwandfrei, immerhin zeigt das optische Verhalten in unverkennbarer Weise die charakteristischen Merkmale der Benzolderivate.

$d_4^{19.2} = 1.3974$; daraus $d_4^{19.0} = 1.3976$. — $n_\alpha = 1.56306$, $n_D = 1.56784$, $n_\beta = 1.57991$, $n_\gamma = 1.59033$ bei 19.0° .

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_8Cl_4 \sqrt[3]{3}$	59.24	59.63	1.25	2.01
Gef.	59.93	60.35	1.47	2.37
EM	+ 0.69	+ 0.72	+ 0.22	+ 0.36
EΣ	+ 0.27	+ 0.28	+ 18%	+ 18%

¹⁾ Vgl. eine demnächst an anderer Stelle erscheinende Arbeit von Auwers und Eisenlohr.

3.5-Dichlor-2.4-dimethyl-benzalchlorid-1 (XIV).

Trägt man den Alkohol vom Schmp. 104° ¹⁾ in eiskalte konzentrierte Schwefelsäure ein, so zerfließen die Krystalle bald zu einem Öl, das beim Stehen über Nacht mitunter zu einem festen Kuchen langer Nadeln erstarrt. Ist das Reaktionsprodukt noch ölig, so wird es beim Aufgießen auf Eis fest und bildet dann gleichfalls schöne, glasglänzende Nadeln. In der Schwefelsäure sind meist nur geringe Mengen von Salzsäure.

Das Rohprodukt schmilzt in der Regel bei $42-44^{\circ}$, der reine Körper, den man durch Umkrystallisieren aus eiskaltem Petroläther erhält, bei $44-45^{\circ}$. Die Ausbeuten betragen $\frac{1}{3}-\frac{1}{2}$ des Gewichtes vom angewandten Alkohol. In allen gebräuchlichen organischen Mitteln ist der Körper äußerst leicht löslich. Von alkoholischer Lauge wird er auch in der Hitze nur langsam angegriffen.

0.1508 g Sbst.: 0.3346 g AgCl. — 0.1636 g Sbst.: 0.3633 g AgCl.

$C_9H_8Cl_4$. Ber. Cl 55.0. Gef. Cl 54.9, 54.9.

3.5-Dichlor-2.4-dimethyl-benzaldehyd-1 (XV).

Rührt man ein Gemisch von dem Alkohol (104°) und konzentrierter Schwefelsäure etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden mit der Turbine gut durcheinander, so löst sich das Öl, in das sich die Krystalle des Alkohols zunächst verwandeln, allmählich in der Säure auf. Gleichzeitig geht die Farbe der Flüssigkeit von orangegegelb in braunrot über und Salzsäure wird abgespalten. Beim Aufgießen auf Eis scheidet sich das Reaktionsprodukt in weißen, feinflockigen Krystallen ab. Man befreit es durch Waschen mit Soda in ätherischer Lösung von anhaftender Säure, trocknet über Chlorcalcium, destilliert den Äther ab und krystallisiert den festen Rückstand zweimal aus viel niedrig siedendem Petroläther und einigen Tropfen Benzol um. Aus 10 g Alkohol wurden 6 g der neuen Substanz erhalten.

Der Aldehyd krystallisiert in langen, weißen, undurchsichtigen Nadeln und schmilzt auch nach wiederholtem Umkrystallisieren unscharf zwischen 108° und 112° . Auch ein Präparat, das aus dem Semicarbazon — feine Nadelchen aus absolutem Alkohol, Schmp. $231-232^{\circ}$ — durch Kochen mit 30-proz. Schwefelsäure zurückgewonnen worden war, zeigte genau denselben Schmelzpunkt.

Der Aldehyd entstand auch, wenn das Chlorid vom Schmp. $44-45^{\circ}$ in schwach rauchender Schwefelsäure über Nacht stehen blieb

¹⁾ Die niedrig schmelzende Modifikation des Alkohols reagiert in derselben Weise.

und das Reaktionsgemisch dann in der beschriebenen Weise aufgearbeitet wurde.

Analysiert wurde das Semicarbazon.

0.0714 g Sbst.: 10.1 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{10}H_{11}ON_3Cl_3$. Ber. N 16.2. Gef. N 16.3.

3.5-Dichlor-2.4-dimethyl-benzoesäure-1 (XVI).

Um diese Säure zu erhalten, braucht man nur den zugehörigen Aldehyd über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen und das wieder erstarrte Produkt aus Benzol umzukristallisieren, doch sind die Ausbeuten besser, wenn man den Aldehyd in wäßrigem Aceton mit Kaliumpermanganat oxydiert.

Glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 191°.

0.3289 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 0.0640 g Ätznatron, statt ber. 0.0601 g.

Als eine kleine Probe der Säure 2 Stunden mit 3-proz. methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt wurde, ging sie bis auf Spuren in ihren Methylester über, der aus Methylalkohol in feinen Nadelchen kristallisiert und bei 49° schmilzt.

Die chlorfreie Stammsubstanz konnte selbst durch tagelanges Erhitzen der Säure mit Zinkstaub und Essigsäure nicht erhalten werden. Als man dagegen die Säure mit Natrium und siedendem Alkohol behandelte, wurde alles Chlor herausgenommen, jedoch gleichzeitig Wasserstoff angelagert, denn das ölige Reaktionsprodukt entfärbte Kaliumpermanganat.

5.6-Dichlor-1.3-dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-2-on-4 (XVIII).

Das aus *m*-Xylenol, Chloroform und Alkali entstehende 1.3-Dimethyl-1-dichlormethyl-4-keto-dihydrobenzol (XVII) lagerte bei allen Versuchen, auch wenn Chlor im Überschuß angewandt wurde, nicht mehr als 2 Atome Chlor an.

Ein Teil der Präparate wurde in einer Lösung von Tetrachorkohlenstoff hergestellt. Einfacher arbeitet man ohne Lösungsmittel, indem man das fein gepulverte Keton in Portionen von je 10 g in einer Atmosphäre von trockenem Chlor stehen läßt. Nach etwa einer Stunde ist alles zu einem dicken Öl zerflossen, das allmählich erstarrt, namentlich, wenn man die Masse mit einem scharfkantigen Glasstab reibt. Mitunter bleibt eine Portion etwas länger ölig, doch tritt auch in solchen Fällen regelmäßig über Nacht Krystallisation ein.

Die Rohprodukte verreibt man mit niedrig siedendem Petroläther und kristallisiert sie dann aus heißem Alkohol um.

Aus 50 g Keton wurden durchschnittlich 38 g Dichlorid erhalten.

Die kleinen, weißen Nadelchen schmelzen bei 100° und sind in den meisten Mitteln leicht löslich. Beim Aufbewahren zersetzt sich der Körper allmählich.

0.1607 g Sbst.: 0.3328 g AgCl.

$C_9H_{10}OCl_4$. Ber. Cl 51.4. Gef. Cl 51.2¹⁾.

5-Chlor-1.3-dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-2.5-on-4 (XIX).

Um aus dem Dichlorid (100°) Salzsäure abzuspalten, kocht man es entweder in Eisessig mit Kaliumacetat oder läßt zu einer etwa 50° warmen alkoholischen Lösung des Dichlorids so lange 10-proz. Natronlauge zutropfen, bis die alkalische Reaktion bestehen bleibt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in beiden Fällen auf Zusatz von Wasser in perlmutterglänzenden kleinen Blättchen oder flachen Nadeln ab und kann aus verdünntem Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert werden. Die Ausbeuten sind annähernd quantitativ.

In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, ziemlich schwer in Petroläther. Schmp. 56°.

0.1556 g Sbst.: 0.2775 g AgCl.

$C_9H_9OCl_3$. Ber. Cl 44.4. Gef. Cl 44.1²⁾.

5-Chlor-1.3.4-trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-2.5-ol-4 (XX).

Dieser Alkohol wurde aus 7 g des eben beschriebenen Ketons, 1.5 g Magnesium, 9.3 g Jodmethyl und etwa 160 ccm Äther in der gebräuchlichen Weise dargestellt. Aus der gereinigten und getrockneten ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes saugte man den Äther im Vakuum ab. Der Rückstand war anfänglich ein dickes, gelbes Öl, erstarrte aber in einer Kältemischung und konnte durch Verreiben mit niedrig siedendem Petroläther gereinigt werden. Die Substanz pflegt dann bei etwa 66° zu schmelzen. Auch die feinen Nadelchen, die man aus Ligroin oder Petroläther erhält, schmelzen anfangs ungefähr bei dieser Temperatur, trocknet man sie aber sorgfältig, so steigt der Schmelzpunkt auf 80° und wird dort konstant. Die Substanz ist in den üblichen Mitteln leicht löslich.

0.1270 g Sbst.: 0.2146 g AgCl.

$C_{10}H_{13}OCl_3$. Ber. Cl 41.7. Gef. Cl 41.8.

Reine Präparate waren nach Wochen noch unverändert, zersetzten sich aber bei noch längerem Aufbewahren.

¹⁾ Analyse von Hrn. E. Lange. ²⁾ Analyse von Hrn. E. Lange.

5-Chlor-1.3-dimethyl-1-dichlormethyl-4-methen-cyclohexadien-2.5 (XXI).

8 g roher Alkohol vom Schmp. 66° wurden mit 50 g wasserfreier Ameisensäure ungefähr 1/2 Stunde geschüttelt. Das ölige Reaktionsprodukt wurde durch Wasser abgeschieden, in Äther aufgenommen, in üblicher Weise gewaschen und getrocknet und schließlich durch andauerndes Durchsaugen eines trocknen Luftromes von Äther befreit. Es stellte ein blaßgelbes Öl dar, an dem folgende Konstanten bestimmt wurden:

$d_4^{13} = 1.2727$, daraus $d_4^{17.3} = 1.2693$. $n_D = 1.56255$, $n_D = 1.56812$, $n_B = 1.58230$ bei 17.3°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{11}Cl_2 \sqrt[3]$. . .	59.00	59.38	1.24
Gef.	60.70	61.20	1.75
EM	+ 1.70	+ 1.82	+ 0.51
E Z.	+ 0.72	+ 0.77	+ 41%

Die gefundenen Exaltationen stimmen gut mit den Beobachtungen an anderen Semibenzolderivaten überein.

5-Chlor-1.3-dimethyl-4-[β, β -dichloräthyl]-benzol (XXII).

Um die Umwandlung der Methenverbindung in das aromatische Chlorid ohne Verlust von Salzsäure zu bewirken, erhitzte man sie ganz allmählich bis auf 160°, so daß niemals eine lebhaftere Reaktion eintrat. Die Substanz färbte sich hierbei nur ein wenig dunkler. Gelbliches Öl, das unter 17 mm Druck bei 155° siedet.

$d_4^{17.2} = 1.2613$, daraus $d_4^{16.1} = 1.2622$. $n_D = 1.54788$, $n_D = 1.55278$, $n_B = 1.56427$, $n_\gamma = 1.57091$ ¹⁾ bei 16.1°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{11}Cl_2 \sqrt[3]$. . .	59.00	59.38	1.24	1.99
Gef.	59.72	60.17	1.48	2.33
EM	+ 0.72	+ 0.79	+ 0.24	+ 0.34
E Z.	+ 0.30	+ 0.33	+ 19%	+ 17%

0.1755 g Sbst.: 0.3192 g AgCl.

$C_{10}H_{11}Cl_2$. Ber. Cl 44.8. Gef. Cl 45.0²⁾.

5-Chlor-1.3-dimethyl-4-[β -chlorvinyl]-benzol (XXIII).

9 g Chlorid vom Sdp. 155° wurden mit dem gleichen Gewicht Ätzkali in der 12-fachen Menge Alkohol 12 Stunden gekocht. Als

¹⁾ Die Messung ist unsicher, da die Linie kaum zu erkennen war.

²⁾ Analyse von Hrn. E. Lange.

das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf übergetrieben wurde, erhielt man ein Öl, das in der Vorlage rasch erstarrte.

Feine Nadelchen aus Methylalkohol. In fast allen Mitteln leicht löslich. Schmp. 38—38.5°.

0.2030 g Sbst.: 0.2920 g AgCl.

$C_{10}H_{10}Cl$. Ber. Cl 35.3. Gef. Cl 35.6.

5-Chlor-1.3-dimethyl-benzonitril-4 (XXIV).

Die kleine Menge des eben beschriebenen Körpers, die zur Verfügung stand, wurde mit Kaliumpermanganat oxydiert und der entstandene Aldehyd in Gestalt seines Semicarbazons (vergl. Einleitung) isoliert. 0.2 g dieses Semicarbazons spaltete man alsdann durch 30-proz. Schwefelsäure und verwandelte den regenerierten Aldehyd in sein Oxim, das beim Verdunsten einer ätherischen Lösung als weiße Krystallmasse zurückblieb. Ohne weitere Reinigung wurde die Substanz mit Essigsäureanhydrid gekocht; das gebildete Nitril war anfangs ölig, erstarrte aber beim Abkühlen und schmolz nach dem Waschen mit Petroläther bei 50°.

Die Darstellung eines Vergleichpräparates stieß auf Schwierigkeiten, da mehrere Versuche, das hierfür erforderliche 5-Chlor-1.3-dimethyl-anilin-4 zu gewinnen, Mischprodukte lieferten¹⁾. Ich bin daher Hrn. K. I. P. Orton sehr zu Dank dafür verpflichtet, daß er die Freundlichkeit hatte, ein reines Präparat jener Verbindung durch Hrn. H. King herstellen zu lassen. Die Substanz, die bei 37—38° schmolz, ließ sich nach der Sandmeyerschen Methode — angewandt wurden 3.5 g Base in 25 g konzentrierter Salzsäure und 25 g Wasser, 2.2 g Natriumnitrit in 17 g Wasser, 18.5 g Kupfervitriol in 70 g Wasser und 20 g Cyankalium in 40 g Wasser — sehr glatt in das gewünschte Nitril überführen, das mit Dampf übergetrieben und darauf zweimal aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisiert wurde.

Lange, spröde, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 54°. Leicht löslich.

0.2888 g Sbst.: 23.0 ccm N (23.5°, 752 mm).

C_9H_8NCl . Ber. N 8.5. Gef. N 8.8.

Die Substanz war identisch mit dem auf anderem Wege gewonnenen Nitril.

¹⁾ Bei den Versuchen, die Acetylverbindung des. *asymm.-m*-Xylidins zu chlorieren, wurde u. a. ein Körper vom Schmp. 174—178° erhalten, der einer Chlorbestimmung zufolge (gef. 30.2 % Cl statt ber. für $C_{10}H_{11}ONCl_2$, 30.6 %) ein Acetyl-dichlor-*asymm.-m*-xylidin war.

Der Körper läßt sich nur schwer verseifen. Als 0.5 g Substanz 4 Tage mit 50-proz. alkoholisch-wäßriger Kalilauge gekocht worden waren, hatte sich nur eine Spur Säure gebildet; die Hauptmenge war in das Amid verwandelt worden, das aus Benzol + Ligroin umkristallisiert werden konnte.

Kleine, flache, weiße Nadelchen vom Schmp. 167°.

0.1326 g Sbst.: 0.1029 g AgCl.

$C_9H_{10}OCl_4$. Ber. Cl 19.3. Gef. Cl 19.2.

In konzentrierter Schwefelsäure wird das Amid durch salpetrige Säure in die zugehörige Säure übergeführt, doch mußte eine nähere Untersuchung wegen der geringen Substanzmenge unterbleiben.

Greifswald, Chemisches Institut.

104. F. W. Dafert und R. Miklauz: Entgegnung.

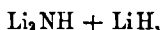
(Eingegangen am 8. März 1911.)

Zu der kürzlich an dieser Stelle veröffentlichten dankenswerten Besprechung unserer Abhandlung »Über einige neue Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit Lithium (I. Mitteilung)«¹⁾ durch die HHrn. Otto Ruff und Hans Goerges²⁾ sei bemerkt, daß wir, wie bereits angekündigt³⁾, nach Abschluß der in Gang befindlichen Studien über das einschlägige Verhalten anderer Metalle⁴⁾ in einer zusammenfassenden kritischen Schlußbetrachtung dartun werden, warum wir die ursprünglich auch von uns geteilte Anschauung Otto Ruffs und Hans Goerges fallen gelassen haben. Gegen die Annahme, daß die Verbindungen Li_3NH_4 und Li_2NH_2 Gemenge seien, sprechen hauptsächlich folgende Gründe:

1. Eine charakteristische Eigenschaft des nach R. C. Mentrel⁵⁾ dargestellten Lithiumimids ist seine bisher übersehene leichte Zersetzbarkeit im Sonnenlicht nach der Formel:



wobei intensive Rotfärbung eintritt. Diese Rotfärbung kann zum Nachweis des Imids in Mischungen dienen. Wäre das Trilithiumamid ein Gemenge von der Zusammensetzung



so müßte es lichtempfindlich sein. Das ist aber nicht der Fall. Erst nach dem Erhitzen auf 600–800° zeigt das Trilithiumamid eine schwache Imidreaktion.

¹⁾ Sitzungsberichte der Wiener Akademie 119, 797 [1910].

²⁾ B. 44, 502 [1911]. ³⁾ a. a. O. 812.

⁴⁾ Sitzungsberichte der Wiener Akademie 118, 433 [1909].

⁵⁾ Dissertation, Nancy 1902, 36 ff.