

225° aus, welche nach zweimaligem, weiterem Umkrystallisieren mit Trimellitsäure (Benzol-1.2.4-tricarbonsäure) verglichen wurde und sich mit ihr als identisch erwies.

4.095 mg Sbst.: 7.73 mg CO₂, 1.16 mg H₂O.

C₉H₆O₆ (210.09). Ber. C 51.43, H 2.80.

Gef. » 51.50, » 3.16.

Die Mutterlauge wurde mit Bariumchlorid-Lösung gefällt, das Bariumsalz getrocknet, mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt und die vom Bariumsulfat befreite Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Die ausgeschiedene Säure wurde nochmals umkrystallisiert. Sie schmolz bei 189–190° unter Erweichen bei 183–184° und erwies sich im Vergleich mit einer Probe anderer Herkunft als Hemimellitsäure.

4.942 mg Sbst.: 9.28 mg CO₂, 1.39 mg H₂O.

C₉H₆O₆ (210.09). Ber. C 51.43, H 2.80.

Gef. » 51.23, » 3.15.

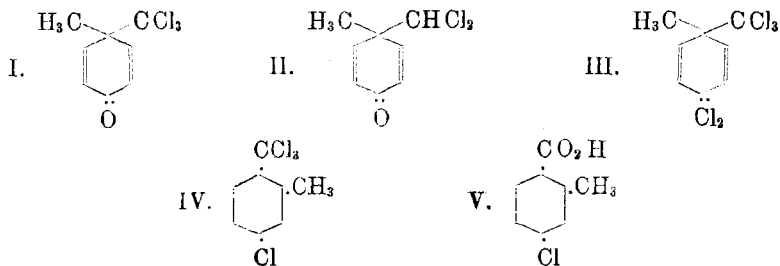
Frankfurt a. M., April 1922.

245. K. v. Auwers und W. Jülicher:

Über Umwandlungsprodukte des 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ons-(4).

(Eingegangen am 1. Mai 1922.)

Wie Zincke und Suhl¹⁾ gefunden haben, entsteht aus *p*-Kresol, Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid in guter Ausbeute das in der Überschrift genannte Keton (I), das im Folgenden der Kürze halber als »Trichlorketon« bezeichnet werden soll.



Seiner Struktur nach ähnelt der Körper sehr den zweifach gechlorten Ketonen, die von Auwers²⁾ und seinen Mitarbeitern aus Phenolen, Chloroform und Alkali gewonnen wurden, beispielsweise dem *p*-Kresol-Derivat II, das kurz »Dichlorketon« genannt werden

¹⁾ B. 39, 4148 [1906]. ²⁾ vergl. z. B. A. 352, 219 [1907].

möge. Die Versuche, die Zincke in Gemeinschaft mit Suhl, Schwabe¹⁾ und Nassauer²⁾ mit dem Trichlorketon anstellte, zeigten dementsprechend, daß die neue Verbindung in ihrem chemischen Verhalten weitgehend mit der chlorärmeren Substanz übereinstimmt. Doch wurden auch Abweichungen beobachtet, und manche Fragen blieben noch ungeklärt, weil die Untersuchung aus äußeren Gründen vor ihrer völligen Durchführung abgebrochen wurde.

Da nach der eingehenden Erforschung der »Dichlorketone« und ihrer Umwandlungsprodukte für Vergleichszwecke auch ein Abschluß der unvollendet gebliebenen Studien Zinckes über das Trichlorketon erwünscht war, haben wir im Einverständnis mit Hrn. Zincke jene früheren Arbeiten fortgeführt und berichten im Folgenden über die Ergebnisse. Sehr gefördert wurde unsere Arbeit dadurch, daß uns Hr. Zincke unveröffentlichte Aufzeichnungen über Versuche von Nassauer liebenswürdigerweise zur Verfügung stellte, wofür wir unseren aufrichtigen Dank sagen.

Die Ketonnatur des Trichlorderivates ist von Zincke und Suhl durch Darstellung eines Oxims und eines Phenyl-hydrazone bewiesen worden. Ebenso liefert der Körper auch ein Semicarbazon (Schmp. 197—198°) und ein *p*-Nitrophenyl-hydraxon (Schmp. 159—160°). Auffallend ist die Beständigkeit des Oxims gegen konz. Schwefelsäure, denn während der Stammkörper und die meisten seiner Umwandlungsprodukte von dieser Säure schon in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen tiefgreifend verändert werden, wird das Oxim selbst bei 120° von der Säure nicht angegriffen. Mit dieser Widerstandsfähigkeit gegen saure Agenzien hängt es vermutlich zusammen, daß unsere Bemühungen, nach dem Vorgang von Beckmann und Wallach das Oxim umzulagern, erfolglos blieben. Allerdings wirkte beispielsweise Phosphorpentachlorid auf das Oxim in ätherischer Lösung ein, jedoch war das Reaktionsprodukt eine phosphorhaltige Substanz (Schmp. 180—182°), deren Untersuchung nicht lohnend erschien.

Die Umsetzung zwischen Phosphorpentachlorid und freiem Trichlorketon verläuft in derselben Weise wie beim Dichlorderivat²⁾, indem über das labile Zwischenprodukt III die vierfach gechlorte Verbindung IV entsteht. Um die Reindarstellung dieser Verbindungen haben wir uns nicht bemüht, sondern die Bildung des Endproduktes durch Überführung in die *p*-Chlor-*o*-toluylsäure (V) bewiesen, die seinerzeit bei entsprechenden Versuchen auch aus dem Dichlorketon gewonnen wurde.

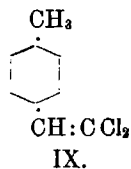
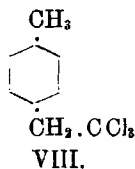
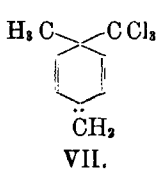
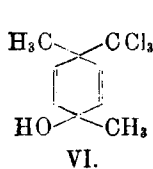
¹⁾ B. 41, 897 [1908].

²⁾ B. 38, 1693 [1905].

Die interessantesten Umwandlungsprodukte des Dichlorketons und seiner Analogon sind die Semibenzol-Derivate, die man erhält, wenn man die Ketone zunächst durch Grignardsche Reagenzien in tertiäre Carbinole verwandelt und diesen dann vorsichtig 1 Mol. Wasser entzieht. Durch molekulare Umlagerung gehen schließlich die Semibenzol-Körper in echte aromatische Verbindungen über.

Diese typische Reaktionsfolge gilt auch für das Trichlorketon, wie bereits Zincke und Schwabe festgestellt haben. Nur gelang es ihnen nicht, das sehr labile Semibenzol-Derivat als solches zu fassen. Wir können ihre Mitteilungen durch folgende Beobachtungen ergänzen.

Das Carbinol VI, dessen Schmelzpunkt wir, wie die genannten Autoren, bei 131—132° fanden, soll in der Regel schon nach wenigen Stunden unter heftigem Aufsieden durch Wasserabspaltung in ein Benzol-Derivat übergehen. Wir fanden, daß die Haltbarkeit des Körpers sehr von der Art des Aufbewahrens abhängt. Eine Probe im evakuierten Exsiccator war nach 24 Stdn. noch völlig unverändert, und ein anderes Präparat, das in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd aufbewahrt wurde, fing sogar erst nach mehreren Wochen an Wasser abzuspalten. Es scheint daher, wie in ähnlichen Fällen, vor allem die säurehaltige Laboratoriumsluft zu sein, die den Körper rasch zersetzt.



Um die Abspaltung von Salzsäure und Phosgen zu vermeiden, die bei der gewaltsamen Selbstersetzung des Carbinols stattfindet, ließen Zincke und Schwabe das Carbinol mehrere Tage in Eis stehen. Sie erhielten dabei das Benzol-Derivat VIII in reinem Zustande, konnten aber auf diese Weise das labile Zwischenprodukt VII nicht isolieren, da dieses sich in der verhältnismäßig langen Zeit bereits vollständig umgelagert oder anderweitig verändert hatte.

Um das Semibenzol-Derivat kennen zu lernen, versuchten wir, es aus dem Carbinol mit kalter Ameisensäure darzustellen, — ein Verfahren, das sich bei Abkömmlingen von Dichlorketonen vielfach bewährt hat. Infolge der größeren Empfindlichkeit der dreifach gechlorten Körper war es jedoch nicht möglich, auf diesem Wege ein reines Präparat der Methenverbindung zu gewinnen, denn die Analysen zeigten an, daß bei dem Prozeß nicht nur Wasser, sondern auch Salzsäure in beträchtlichem Maße abgespalten war.

Dagegen gelingt die Umwandlung in das Semibenzol befriedigend, wenn man durch eine gelinde erwärmte Aufschlammung völlig reinen Carbinols in Petroläther einen Strom von Wasserstoff leitet. Ganz vermeiden läßt sich zwar auch auf diese Weise die Abspaltung von Chlorwasserstoff nicht, aber das erhaltene, schwach gelbliche Öl war nach Analyse und optischer Untersuchung wenigstens fast rein. Die Verbindung wird durch Kaliumpermanganat schon in der Kälte sofort oxydiert und lagert sich bei wenig erhöhter Temperatur unter stürmischem Aufsieden in das isomere Benzol-Derivat um.

Auch die Lebensdauer dieser Verbindung hängt, abgesehen vom Reinheitsgrad des Carbinols, aus dem sie gewonnen wird, sehr von der Aufbewahrungsart ab. Eine Probe, die sich in einem fest verschlossenen, mit Luft gefüllten Kölbchen befand, zersetzte sich nach kurzer Zeit so gewaltsam, daß das Gefäß zertrümmert wurde. In einem mit Kohlendioxyd gefüllten Gefäß polymerisierte sich dagegen der Körper nur allmählich.

Schneller als nach der von Zincke und Schwabe befolgten Arbeitsweise erhält man das aromatische Chlorid VIII, wenn man das Carbinol oder das Semibenzol-Derivat in viel Eisessig auf dem Wasserbad erwärmt. Durch die Umwandlungswärme erhitzt sich die Flüssigkeit vorübergehend bis zum Sieden, doch wird dabei nur wenig Salzsäure abgespalten, so daß das Reaktionsprodukt ziemlich rein ist. Allerdings haben wir das Chlorid, wie Schwabe¹⁾, nur als farbloses Öl erhalten, das entsprechend seiner Angabe unter 20 mm Druck bei 137—138° siedete, während Zincke²⁾ den Körper später in fester Form (Schmp. 31—33°) gewann.

Übrigens ist wahrscheinlich, worauf auch Schwabe hinweist, die Verbindung bereits früher von Auwers und Hessenland³⁾ aus dem 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-methen-cyclohexadien-(2.5) durch weitere Chlorierung erhalten worden. Als Siedepunkt wurde damals 135—142° unter 9 mm Druck gefunden.

Durch Kochen mit alkoholischer Lauge entsteht das Styrol-Derivat IX vom Schmp. 40—41°; der von Zincke und Schwabe gegebenen Beschreibung dieser Substanz haben wir nichts hinzuzufügen.

Wenn auch durch die Entstehung des gechlorten Methylstyrols die für das gesättigte aromatische Chlorid angenommene Formel VIII als genügend bewiesen angesehen werden konnte, schien es doch nicht überflüssig, den Beweis durch Oxydation des Styrols noch zu verstärken. Hierbei entstand *p*-Toluylsäure, woraus sich ebenfalls

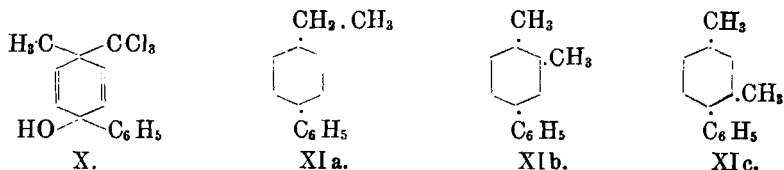
¹⁾ Dissertat., S. 46.

²⁾ B. 41, 901 [1908].

³⁾ A. 352, 282 [1907].

ergibt, daß bei der Umlagerung des Semibenzol-Derivates nicht das Methyl, sondern das Trichlormethyl in die Seitenkette wandert.

Außer dem besprochenen Carbinol hat Zincke gemeinsam mit Nassauer durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf das Trichlorketon das phenylierte Carbinol X gewonnen. Diese



Substanz bietet besonderes Interesse, da entsprechende Abkömmlinge der Dichlorketone bis jetzt nicht bekannt sind, und die Wasserabspaltung aus einem derartigen Körper in anderer Weise verlaufen muß wie bei den bisher untersuchten Carbinolen.

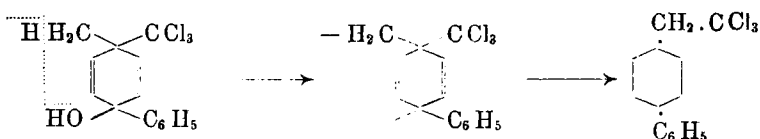
Die Vermutung, daß das Phenylderivat schwieriger Wasser abspalten werde als die analog gebauten Alkylcarbinole, wird durch das Verhalten des Körpers bestätigt, denn erst nach Wochen beginnen die derben Krystalle der Substanz (Schmp. 120.5°) zu verschmieren, auch wenn man keine besonderen Schutzmittel beim Aufbewahren anwendet.

Mit Hilfe von konz. Ameisensäure kann man dem Alkohol Wasser entziehen. Es entsteht dabei ein äußerst unbeständiges Öl, das sofort nach der Darstellung Salzsäure abzuspalten beginnt und im Laufe weniger Stunden zu einer glasigen, klebrigen Masse erstarrt. Bei der Destillation im Vakuum entweichen Ströme von Chlorwasserstoff, und nur eine geringe Menge eines halogenfreien Körpers ging über. Der Körper erwies sich als ein bei 46—47° schmelzender Kohlenwasserstoff von der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$, war also durch Reduktion des zu erwartenden Produktes der Wasserabspaltung entstanden. Da das Hydroxyl des ursprünglichen Carbinols entweder mit einem Wasserstoff des Methyls oder mit einem Kern-Wasserstoffatom als Wasser austreten und darauf eine Verschiebung des Methyls oder des Trichlormethyls erfolgen kann, kamen für den Kohlenwasserstoff die Formeln XIa, XIb oder XIc in Betracht. Nun sind aber die fraglichen beiden Dimethyl-diphenyle bekannte ölige Substanzen; es war daher wahrscheinlich, daß in dem Körper das noch nicht beschriebene 4-Äthyl-diphenyl (XIa) vorlag.

Um ein unzweifelhaftes Präparat dieser Substanz zu gewinnen, kondensierten wir Diphenyl und Acetylchlorid nach der Friedel-Craftsschen Methode und reduzierten das entstandene Keton nach Clemmensen zum Kohlenwasserstoff. Dieser erwies sich in jeder

Beziehung identisch mit dem auf dem anderen Wege gewonnenen Präparat, dessen Konstitution als *p*-Äthyl-diphenyl damit bewiesen war. Allerdings hat Adam¹⁾ behauptet, daß bei der Friedel-Craftsschen Synthese aus den genannten Komponenten das *m*-Acetodiphenyl entstehe, jedoch ist diese, bereits von Vorländer²⁾ in Zweifel gezogene Ansicht irrig, denn bei der Oxydation des fraglichen Ketons mit Chromsäure erhielten wir Terephthalsäure, die an ihren charakteristischen Eigenschaften erkannt und durch Überführung in ihren Dimethylester identifiziert wurde.

Die Wasserabspaltung und weitere Umwandlung des phenylierten Carbinols vollzieht sich also nach dem Schema:



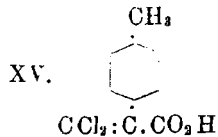
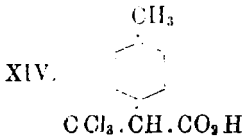
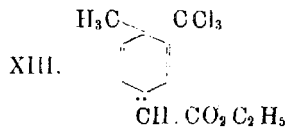
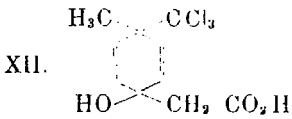
Der Reaktionsverlauf unterscheidet sich demnach in charakteristischer Weise von dem Umwandlungsschema der alkylierten Carbinole, jedoch ist bei beiden Arten von Verbindungen das chlorierte Methyl der wandernde Bestandteil des Moleküls.

Die Kondensation des Trichlorketons mit Zink und α -Bromfettsäure-estern wurde von Zincke nicht untersucht, da die entsprechenden Versuche mit Dichlorketonen damals noch nicht ausgeführt waren. Um die Zinckesche Verbindung auch nach dieser Richtung mit den halogen-ärmeren Ketonen vergleichen zu können, haben wir Zink und Brom-essigester auf das Trichlorketon einwirken lassen. Anfangs traten hierbei experimentelle Schwierigkeiten auf, denn nach dem ersten, glatt verlaufenen Kondensationsversuch wollte die Umsetzung nicht mehr gelingen. Ersatz des Zinks durch Magnesium und des Benzols durch Äther änderte daran nichts, auch mehrfaches Durchschütteln des Benzols mit konz. Schwefelsäure nützte nichts. Als man aber das Benzol durch Kochen mit etwas Aluminiumchlorid von schwefelhaltigen Beimengungen gründlich befreite, reagierte das Gemisch regelmäßig in normaler Weise, jedoch mußte während der ganzen Dauer der Umsetzung von außen erwärmt werden, während in anderen Fällen die Reaktion, sobald sie eingeleitet ist, ohne Wärmezufuhr weiterzulaufen pflagt.

Das primäre Reaktionsprodukt, der Ester der Oxy-carbonsäure XII, gleicht in seinem chemischen Verhalten durchaus den entsprechenden Abkömmlingen von Dichlorketonen, denn schon bei

¹⁾ A. ch. [6] 15, 255 [1888]. ²⁾ B. 40, 4535 [1907].

gelindem Erwärmen geht er unter Wasserabspaltung in den Ester einer Semibenzol-carbonsäure (XIII) über und lagert sich dann unter heftigem Aufsieden in einen aromatischen Ester um, der zur Säure XIV gehört. Auf die Reindarstellung des Oxy-säure-esters, eines dunkelbraunen Öls, dem unangegriffenes Keton beigemischt war, wurde verzichtet; man verwandelte ihn vielmehr gleich durch Verseifung mit eiskalter alkoholischer Kalilauge in die zugehörige Oxy-säure (XII), eine leicht zu reinigende, gut krystallisierte Verbindung vom Schmp. 125—126°. Wie ähnliche Substanzen ist auch dieser Körper wenig haltbar; an der Luft beginnt er bereits nach einigen Tagen unter Abspaltung von Wasser zu verschmieren.



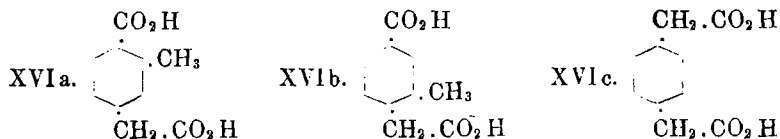
Durch Schütteln mit konz. Ameisensäure läßt sich der Oxy-säure-ester in das Semibenzol-Derivat XIII überführen, das gleichfalls nur als Rohprodukt erhalten wurde. Bei der geringsten Erwärmung siedet die Substanz auf und lagert sich in den aromatischen Ester um. Die gleiche Unbeständigkeit zeigte das hydro-aromatische System bei dem Versuch, den Ester zur Semibenzol-carbonsäure zu verseifen, denn trotz vorsichtigen Arbeitens entstand statt ihrer stets ihr aromatisches Umlagerungsprodukt. Auch aus der freien Oxy-säure erhielten wir regelmäßig sofort das Benzol-Derivat; die als Zwischenprodukt anzunehmende hydro-aromatische Säure muß daher ein ganz besonders labiles Gebilde darstellen.

Zur Darstellung der aromatischen Säure XIV (Schmp. 168.5—169.5°) erwärmt man am besten vorsichtig die Oxy-säure, bis die sich zunächst verflüssigende Masse wieder fest geworden ist. Auch durch Erhitzen der Oxy-säure in passenden Lösungsmitteln, z. B. Xylol, läßt sich die Umwandlung bewirken, jedoch verläuft sie dann wesentlich langsamer. Daß die Säure der Formel XIV entspricht, wurde durch Überführung in die substituierte Atropasäure XV (Schmp. 118.5—120°) bewiesen, die ihrerseits zu *p*-Toluylsäure oxydiert werden konnte.

Abgesehen von der anscheinend größeren Empfindlichkeit der Zwischenprodukte stellen die besprochenen Reaktionen das genaue

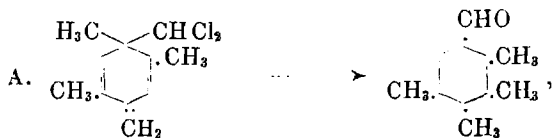
Gegenstück zu dem Verhalten der entsprechenden Abkömmlinge der Dichlorketone dar.

Dies gilt auch für die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf den Ester der hydro-aromatischen Oxy-carbonsäure XII, denn hierbei entsteht gleichfalls eine aromatische Säure, und zwar eine Dicarbonsäure vom Schmp. 198.5—199.5°, für die die Formeln XVIa und XVIb in Frage kommen. Die schon an sich unwahr-



scheinliche Formel XVIc scheidet aus, weil diese Säure die bekannte, bei etwa 240° schmelzende *p*-Phenylen-di-essigsäure ist. Auch ließ sich die neue Dicarbonsäure durch Kaliumpermanganat zu einer Säure oxydieren, die sicher nicht Terephthalsäure war, sondern in der Art ihres Schmelzens mit der Methyl-terephthalsäure übereinstimmte.

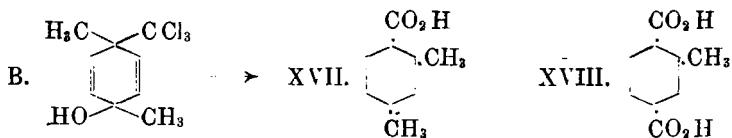
Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln XVIa und XVIb zu treffen, haben wir uns nicht bemüht, doch darf die erste als die wahrscheinlichere bezeichnet werden, denn aus früheren Versuchen hat sich die Regel ergeben, daß bei derartigen Umsetzungen das Methyl wandert und sich dabei in die *ortho*-Stellung zu der neu entstandenen Aldehyd- oder Carboxylgruppe begibt. Die einzige bisher bekannte Ausnahme bildet die Umwandlung A:



die vermutlich auf die Anhäufung von Methylgruppen im Molekül und die dadurch bedingten besonderen räumlichen Verhältnisse zurückzuführen ist.

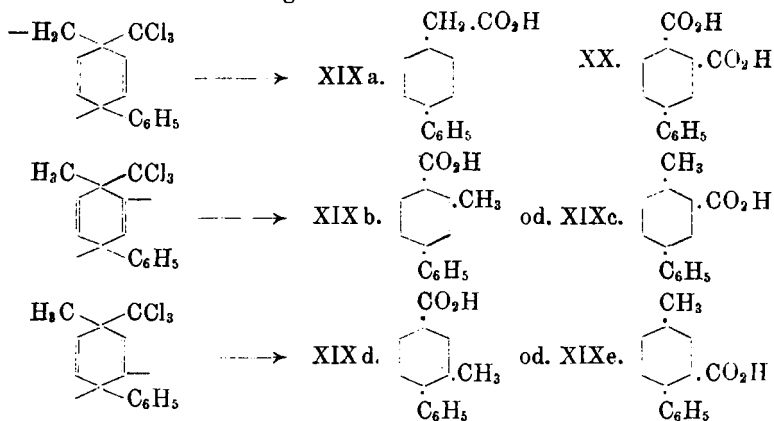
Weitere Beispiele für die eben angeführte Regel bringen die Untersuchungen von Zincke und Nassauer über die Umwandlungen, die das methylierte und phenylierte Carbinol des Trichlorketons — VI und X — unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure erleiden. Wir haben die Versuche Nassauers nachgearbeitet und in allen Punkten bestätigt gefunden; nur ein noch ausstehender Konstitutionsbeweis war ergänzend von uns der im übrigen abgeschlossenen Arbeit hinzuzufügen.

Aus dem methylierten Carbinol entsteht in guter Ausbeute die 1.3-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(4) (XVII); der Prozeß verläuft also nach dem Schema B:



Das Umwandlungsprodukt wurde von Zincke und Nassauer nicht nur an seinen Eigenschaften, z. B. dem Schmp. 125—126°, erkannt, sondern auch zur sog. α -Xylidinsäure (XVIII) oxydiert, die ihrerseits durch den bei 73° schmelzenden Dimethylester identifiziert wurde.

Nicht ganz so einfach ließ sich die Natur der aus dem phenylierten Carbinol entstehenden Säure (Schmp. 169—170°) feststellen, denn hier bestand für die Wasserabspaltung und folgende Umlagerung eine größere Zahl von Möglichkeiten, über die das nachstehende Schema einen Überblick gibt:



Nach der Entstehung von *p*-Äthyl-diphenyl bei der Abspaltung von Wasser aus dem Carbinol durch Ameisensäure (vergl. oben) konnte man die Säure XIX a erwarten. Da sich die Substanz aber, wie Zincke und Nassauer fanden, zu einer Diphenyl-dicarbonsäure (Schmp. 191—192°) oxydieren läßt, war diese Formel ausgeschlossen, und somit das bereits von Zincke bevorzugte Symbol XIX b in erster Linie in Betracht zu ziehen, da es der oben besprochenen Regel genügt. Die Dicarbonsäure spaltet beim Schmelzen Wasser ab und wird auch durch Acetylchlorid mit größter Leichtigkeit in ihr Anhydrid (Schmp. 135—136°) übergeführt, ist daher eine *ortho*-Dicarbonsäure und muß der ebenfalls schon von Zincke angenommenen Formel XX entsprechen.

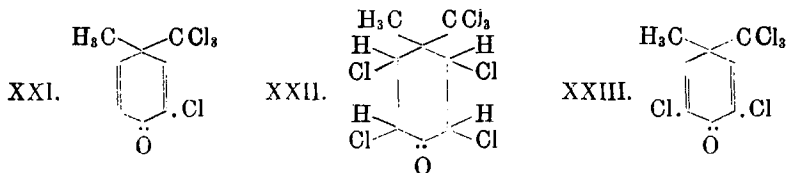
Für die Monocarbonsäure blieb danach nur noch die Wahl zwischen den Symbolen XIX b und XIX c offen. Um zwischen ihnen

zu entscheiden, erhitzte man das Calciumsalz der Säure mit überschüssigem Kalk auf hohe Temperatur. Der Siedepunkt des entstandenen Kohlenwasserstoffs, 272—274°, sprach für das Vorliegen von *m*-Methyl-diphenyl. Bestätigt wurde diese Vermutung dadurch, daß der Körper, wenn auch schwer, durch alkalisches Kaliumpermanganat zu der bei 161° schmelzenden Diphenyl-*m*-carbonsäure oxydiert werden konnte.

Damit ist der Beweis für den von Zincke angenommenen Verlauf der Reaktion erbracht und festgestellt, daß auch in diesem Fall Methyl in die *ortho*-Stellung zu seinem ursprünglichen Platz wandert.

Das Dichlorketon und seine Analogen bilden je nach ihrer Struktur und den eingehaltenen Arbeitsbedingungen mit 1 oder 2 Mol. Chlor Anlagerungsprodukte, die durch Abspaltung von Chlorwasserstoff leicht Mono- und Dichlor-substitutionsprodukte der ursprünglichen Ketone liefern¹⁾.

Auch das Trichlorketon ist zu solchen Additionsreaktionen befähigt, doch verlaufen sie im allgemeinen schwieriger als bei den chlor-ärmeren Verbindungen. In einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff nimmt das Trichlorketon erst bei mehrstündigem Einleiten von Chlor in Gegenwart von Jod als Katalysator 1 Mol. Chlor auf; das entstandene Dichlorid beginnt jedoch sofort nach dem Verdunsten des Lösungsmittels Salzsäure abzuspalten und geht in das beständige Monochlor-substitutionsprodukt XXI (Schmp. 99°) über.



Der Körper bildet ein Oxim (Schmp. 162—164°) und ein *p*-Nitrophenyl-hydrason (Schmp. 146°), während an Stelle eines Semicarbazons nur Schmierer erhalten wurden.

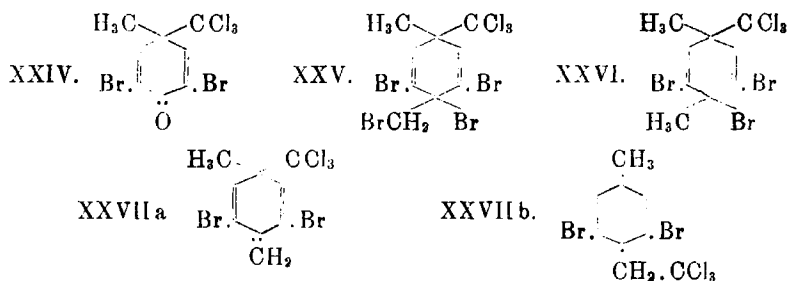
Im diffusen Tageslicht läßt sich nach unseren Erfahrungen die Chlorierung nicht weiter treiben; arbeitet man aber im kräftigen Sonnenlicht, so entsteht das Tetrachlor-Additionsprodukt XXII (Schmp. 132—134°), das haltbar ist und erst bei der Behandlung mit Alkali in das Dichlor-substitutionsprodukt XXIII (Schmp. 162—164°) übergeht. Eine stereoisomere Form des ersteren Körpers, wie solche in ähnlichen Fällen erhalten worden sind, haben wir nicht beobachtet. Daß in der zweiten Verbindung die beiden Chloratome

¹⁾ Auwers, B. 44, 788 [1911].

im Kern die *ortho*-Stellungen zur Ketogruppe einnehmen, geht aus der Unfähigkeit der Substanz, mit Semicarbazid oder *p*-Nitrophenyl-hydrazin zu reagieren, hervor und entspricht den Erfahrungen auf dem Gebiet der Dichlorketone.

Schließlich haben wir uns noch mit einer Reihe von Verbindungen beschäftigt, die von Zincke und Schwabe bei der Einwirkung von Brom auf das Trichlorketon und das methylierte Carbinol VI erhalten wurden, deren Konstitution aber noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt worden ist, da die beabsichtigte Fortsetzung der Untersuchung unterblieb.

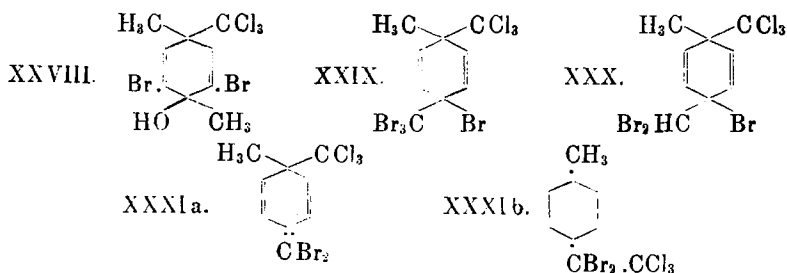
Über die Natur des durch Bromierung des Trichlorketons gewonnenen Körpers vom Schmp. 171—173° kann allerdings kein Zweifel bestehen, denn Darstellung und Eigenschaften beweisen, daß ihm die bereits von Schwabe¹⁾ aufgestellte Formel XXIV zukommt.



Für die Verbindungen, die aus Brom und dem Carbinol entstehen, haben Zincke und Schwabe mit Vorbehalt die Formeln XXV—XXVII in Betracht gezogen, die vor allem die Tatsache erklären, daß sich das Tetra- und das Tribromderivat in die zweifach gebromte Verbindung überführen lassen. Dagegen blieb es fraglich, ob tatsächlich ein Teil des Broms in den Kern eingetreten war.

Wenn eine der beiden für das Dibromderivat vorgeschlagenen Formeln richtig war, so sollte sich der Körper aus dem zweifach im Kern gebromten Keton XXIV auf dem üblichen Wege darstellen lassen. Die Durchführung der hierzu nötigen Versuche stieß anfangs auf Schwierigkeiten, da das in Äther schwer lösliche Keton, wie schon Schwabe fand, schlecht mit Magnesiumhalogenalkylen reagiert. Als wir aber den Äther durch Benzol ersetzten, verlief die Umsetzung besser, und wir erhielten das gewünschte Carbinol XXVIII. Der unscharfe Schmelzpunkt — zwischen 88° und 95° — deutete darauf hin, daß, wie vielfach, ein Gemisch stereoisomerer Formen entstanden war.

¹⁾ Inaug.-Dissertat., S. 18, 50 f.



Die Erscheinung, daß kernständige Halogenatome die Wasserabspaltung aus diesen Carbinolen erschweren¹⁾, zeigt sich auch bei dieser Verbindung, denn sie gibt erst bei sehr starkem Erhitzen unter gleichzeitiger Umlagerung Wasser ab und wird von kalter konz. Ameisensäure wenig angegriffen. Erwärmt man sie aber mit Ameisensäure, dann entsteht das Semibenzol-Derivat XXVIIa. Im Gegensatz zu dem gleich zusammengesetzten Produkt, das man nach Zincke und Schwabe aus dem Carbinol und Brom erhalten kann, entfärbt die Substanz schon in der Kälte Permanganat und schäumt beim Schmelzen lebhaft auf. Unser Präparat besaß keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern erweichte bei 83° zu einer trüben Masse, die bei 100° aufsiedete. Dagegen schmilzt die isomere Verbindung bei 91—92°; ein Gemisch beider Substanzen zeigt eine wesentliche Schmelzpunktserniedrigung.

Da demnach die Bromierungsprodukte des Carbinols kein Brom im Kern enthalten, bleiben für sie nur die Formeln XXIX—XXXI übrig, die von jenen Forschern auch in Betracht gezogen worden sind. Die Konstitution des Tri- und Tetrabromderivates bedarf keiner weiteren Erörterung; die Formeln tragen dem chemischen Verhalten der Verbindungen Rechnung, insbesondere ihrer Neigung, in das Dibromderivat überzugehen. Diese Verbindung ist kein Semibenzol-Derivat, sondern der aromatische Körper XXXIb, denn sie läßt sich weder durch Erhitzen auf hohe Temperatur, noch durch sonstige Mittel umlagern, ist indifferent gegen Kaliumpermanganat und zeichnet sich auch sonst durch große Beständigkeit aus.

Es gelang aus diesem Grunde auch nicht, die Substanz durch andauern- des Kochen mit alkoholischer Kalilauge in *p*-Tolyl-glyoxylsäure oder *p*-Toluylsäure zu verwandeln, wenn auch allmählich Chlor und Brom herausgenommen wurden. Auch der Versuch einer Synthese des Körpers aus Toluol und Trichlor-acetylchlorid und Behandlung des zu erwartenden Ketons mit Trichlor-dibrom-phosphor scheiterte an der großen Zersetzlichkeit des

¹⁾ Auwers, B. 44, 788 [1911]; Auwers und Ziegler, A. 425, 295 [1921].

ersten Reaktionsproduktes. Für Versuche zur vollständigen Reduktion der Verbindung reichte die zur Verfügung stehende Menge nicht aus; auch glaubten wir darauf verzichten zu dürfen, da die Struktur des Körpers hinlänglich bewiesen erscheint.

Aus den gesamten, von Zincke mit seinen Schülern und von uns angestellten Versuchen geht klar hervor, daß das Trichlorketon in allen wesentlichen Zügen mit den Dichlorketonen übereinstimmt und Unterschiede nur in untergeordneten Punkten auftreten. Gemeinsam ist vor allem beiden Verbindungstypen das Bestreben, unmittelbar oder auf Umwegen in aromatische Körper überzugehen, wobei je nach der Art des umlagernden Mittels und der sich umlagernden Substanz bald das gechlorte Methyl, bald das Methyl selber wandert.

Ein Anlaß, die Versuche auf andere »Trichlorketone« auszudehnen, liegt daher einstweilen nicht vor; auch ist es fraglich, ob man hierbei Erfolg haben würde. Denn alle bisherigen Versuche, Homologe des *p*-Kresols oder andere Substitutionsprodukte des Phenols in entsprechende Ketone zu verwandeln, haben nicht zum Ziel geführt.

Beschreibung der Versuche.

Das Ausgangsmaterial, das 1-Methyl-1-trichlormethylcyclohexadien-(2.5)-on-(4) (I), wurde nach der von Zincke und Suhl gegebenen Vorschrift dargestellt.

Wenn man eine wäßrig-alkoholische Lösung des Ketons mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, beginnt sich das Semicarbazon nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. in glänzenden, weißen Nadeln abzuschneiden. Es ist in den meisten Mitteln schwer löslich, läßt sich aber aus Alkohol umkrystallisieren. Schmp. 197—198°.

0.0946 g Sbst.: 10.02 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₉H₁₀ON₃Cl₃. Ber. Cl 37.7. Gef. Cl 37.6.

In gleicher Weise gewinnt man aus dem Keton und salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin das *p*-Nitrophenylhydrazon des Körpers. Aus verd. Essigsäure krystallisiert es in gelben Tafeln, die bei 159—160° schmelzen und in den gebräuchlichen organischen Mitteln, mit Ausnahme von Petroläther, ziemlich leicht löslich sind.

0.1683 g Sbst.: 13.95 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₁₄H₁₂O₂N₃Cl₃. Ber. Cl 29.5. Gef. Cl 29.4.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Als in einem Siedekolben ein Gemisch von 10 g Keton und 9.4 g Phosphorpentachlorid gelinde erwärmt wurde, trat bald eine lebhafte Umsetzung ein, bei der das gebildete Phosphoroxychlorid zum größten Teil überdestillierte; den Rest trieb man im Vakuum ab. Der Rückstand, ein klares, gelbes Öl, spaltete beim Stehen an der Luft Salzsäure ab und wurde zur Vervollständigung des Prozesses einmal im Vakuum überdestilliert. Dann kochte man

das Produkt mit Natronlauge, bis alles Öl verschwunden war. Beim Ansäuern fiel die *p*-Chlor-*o*-toluylsäure (V) aus, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser bei 166—167° schmolz. Für die reine Säure wird in der Literatur¹⁾ 172° und 171° angegeben; die *m*-Chlor-*o*-toluylsäure, die auch noch in Betracht kommen konnte, schmilzt bei 130°.

Zur Sicherheit wurde noch eine Chlorbestimmung ausgeführt.

0.1116 g Subst.: 6.5 cem $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₈H₇O₂Cl. Ber. Cl 20.8. Gef. Cl 20.7.

Methyl- und Phenyl-carbinol und deren Umwandlungen.

1.4-Dimethyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) (VI).

Der Körper wurde in der von Zincke und Schwabe vorgeschriebenen Weise gewonnen, nur bereitete man der Kostenersparnis halber das Grignardsche Reagens mit Brommethyl statt Jodmethyl. Schmp. 131—132°, wie angegeben.

1-Methyl-1-trichlormethyl-4-methen-cyclohexadien-(2.5) (VII).

Man verreibt das Carbinol mit viel Petroläther in einem Kolben zu einem dünnen Brei, verdrängt die Luft durch Wasserstoff und erwärmt alsdann auf 35°, wobei man den durch den Wasserstoff-Strom fortgeführten Petroläther von Zeit zu Zeit erneuert. Schon nach kurzer Zeit hat sich die Aufschlammung in eine klare Lösung verwandelt; nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. beginnen sich Wassertröpfchen auszuscheiden und nach ungefähr 2 Stdn. ist die Reaktion beendet. Man schüttelt nun mit Tierkohle, filtriert, trocknet über Natriumsulfat und leitet durch die Lösung einen raschen Strom trocknen Wasserstoffs, bis der Brechungswinkel des Rückstandes sich nicht mehr ändert, also alles Lösungsmittel vertrieben ist.

Ist man von völlig reinem Carbinol ausgegangen, so stellt das Semibenzol-Derivat ein hellgelbes Öl dar, das sich an der Luft rasch verändert und nach einiger Zeit plötzlich aufzusieden pflegt. Von Kaliumpermanganat wird es schon in der Kälte sofort zerstört.

Wie die Analyse zeigt, hatte das untersuchte Präparat trotz aller Vorsicht bei der Darstellung bereits etwas Chlor verloren; die spektrochemischen Daten werden daher auch nur annähernd richtig sein, wofür auch das ungewöhnliche Verhältnis zwischen den Exaltationen der Refraktion und der Dispersion spricht. Die Zahlen können daher nur mit Vorbehalt gelten.

¹⁾ vergl. B. 38, 1696 [1905].

0.1250 g Sbst.: 16.5 ccm $n_{10}^{\text{AgNO}_3}$.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_3$. Ber. Cl 47.6. Gef. Cl 46.8.

$d_4^{19.5} = 1.2022$. — $d_4^{20} = 1.202$. — $n_a = 1.55171$, $n_D = 1.55710$, $n_\beta = 1.56986$ bei 19.5° . — $n_D^{20} = 1.5569$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_3$ (223.50)	54.41	54.76	1.16
Gef.	59.38	59.86	1.61
EM	+ 4.97	+ 5.10	+ 0.45
EΣ	+ 2.22	+ 2.28	+ 39%

1-Methyl-4- $[\beta, \beta, \beta$ -trichlor-äthyl]-benzol (VIII).

Um diesen schon von Zincke und Schwabe beschriebenen Körper rasch zu erhalten, erwärmt man eine Lösung des Carbinols in der 5-fachen Menge Eisessig auf dem Wasserbade, bis ein Aufsieden der Flüssigkeit die stattfindende Wasserabspaltung und Umlagerung anzeigt, destilliert dann den Eisessig unter vermindertem Druck ab, nimmt den öligen Rückstand in Äther auf, schüttelt mit Tierkohle, läßt über Natriumsulfat stehen und rektifiziert schließlich im Vakuum.

1-Methyl-4- $[\beta, \beta$ -dichlor-vinyl]-benzol (IX).

Die Angaben von Zincke und Schwabe über Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung können wir bestätigen. Zur Oxydation ließ man zu einer Lösung der Substanz in der 15-fachen Menge Aceton so lange eine soda-alkalische Lösung von Kaliumpermanganat in wäßrigem Aceton tropfen, bis die rote Farbe bestehen blieb. Man kochte zum Schluß auf und fällte aus dem Filtrat vom Braunstein die entstandene *p*-Toluylsäure, die für sich und gemischt mit einem Vergleichspräparat bei 176° schmolz.

Methyliertes Carbinol und Schwefelsäure. Trägt man nach der — unveröffentlichten — Vorschrift von Zincke und Nassauer das Carbinol in eiskalte Schwefelsäure ein — wir nahmen auf 10 g Carbinol 80 ccm Säure —, so entsteht eine tiefviolette Lösung, aus der lebhaft Salzsäure entweicht. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so gießt man auf Eis, wobei die Färbung verschwindet und die 1.3.4-Xylylsäure (XVII) sich in weißen Flocken abscheidet. Der Schmelzpunkt lag bei 125 — 126° ; ein Gemisch mit einem Vergleichspräparat, das wir, ebenso wie die genannten Autoren, aus *as. m*-Xylidin gewonnen hatten¹⁾, schmolz bei 125° .

¹⁾ vergl. Birukow, A. 240, 286 [1887].

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielten Zincke und Nassauer aus dieser Säure die Methyl-terephthalsäure oder α -Xylidinsäure (XVIII), deren Schmelzpunkt sie in naher Übereinstimmung mit Bentley und Perkin¹⁾ (325—330°) bei 323—325° fanden. Außerdem stellten sie den Dimethylester der Säure dar, der bei 70—73° schmolz; Bentley und Perkin geben 73—74° an.

1-Methyl-1-trichlormethyl-4-phenyl-
cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) (X).

Zincke und Nassauer haben diese Verbindung aus Trichlorketon und Magnesiumbromphenyl in üblicher Weise dargestellt²⁾. Wir arbeiteten ebenso und erhielten aus 20 g Keton die gleiche Menge reines Carbinol.

Der Körper kann aus Methylalkohol oder Schwerbenzin umkrystallisiert werden, bildet derbe, weiße Nadeln und schmilzt bei 120—121°. In den meisten organischen Mitteln ist er leicht löslich.

0.1536 g Sbst.: 0.2164 g AgCl³⁾.

C₁₄H₁₃OCl₃ Ber. Cl 35.1. Gef. Cl 34.9.

Abspaltung von Wasser aus dem phenylierten Carbinol. Löste man das Carbinol in der 10-fachen Menge eiskalter Ameisensäure, so schied sich nach kurzem Schütteln Öltröpfchen ab, die sich allmählich am Boden ansammelten. Sobald die Menge des Öls nicht mehr zunahm, verdünnte man mit viel Wasser, zog mehrfach mit Äther aus, schüttelte mit Sodalösung durch und trocknete über Natriumsulfat. Schüttelte man nach einiger Zeit nochmals mit reiner Soda durch, so ließ sich in dem Auszug wieder Chlor nachweisen — ein Zeichen, daß sich die Substanz langsam zersetzte. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb ein dickes, gelbes Öl, das dauernd Salzsäure entwickelte und sich dabei in eine amorphe, klëbrige Masse verwandelte. Bei der darauf folgenden Destillation im Vakuum schritt die Zersetzung weiter fort, und die Menge des bei 140° unter 15 mm Druck übergelenden *p*-Äthyl-diphenyls (XIa) war nicht bedeutend.

Aus verd. Methylalkohol krystallisiert der Kohlenwasserstoff in fettglänzenden Tafeln vom Schmp. 46—47°, die in fast allen organischen Mitteln leicht löslich sind.

0.1171 g Sbst.: 0.3969 g CO₂, 0.0799 g H₂O.

C₁₄H₁₄. Ber. C 92.3, H 7.7.

Gef. » 92.5, » 7.6.

¹⁾ Soc. 71, 177 [1897].

²⁾ Unveröffentlicht.

³⁾ Analyse von Hrn. Nassauer.

Das zur Herstellung eines Vergleichspräparates erforderliche *p*-Acetodiphenyl gewannen wir nach der Vorschrift von Adam¹⁾ durch Aufgießen einer Lösung von Acetylchlorid und Diphenyl in Schwefelkohlenstoff auf Aluminiumchlorid. Das entstandene Keton besaß den angegebenen Schmp. 121° und ließ sich durch Chromsäure-anhydrid in Eisessig auf dem Wasserbade zu Terephthalsäure oxydieren, war also nicht, wie Adam vermeinte, das *meta*-Derivat, sondern die *para*-Verbindung. Den gleichen Schluß hat Vorländer²⁾ aus der Tatsache gezogen, daß das Azin des Ketons flüssige Krystalle bildet.

Zur Reduktion hielt man ein Gemisch von 5 g Keton, 35 g frisch amalgamiertem Zink und 200 ccm Salzsäure (1 : 1) etwa 10 Stdn. in möglichst kräftigem Sieden und gab hin und wieder etwas konz. Salzsäure zu. Das halb feste Reaktionsprodukt nahm man in Äther auf, verjagte nach dem Trocknen über Natriumsulfat den Äther und rektifizierte den Rückstand unter gewöhnlichem Druck. Nach einer geringen Menge eines gelben Öls ging von 280° an das *p*-Äthyl-diphenyl über. Nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol schmolz das Präparat für sich und mit dem anderen gemischt bei 46—47°.

Phenylirtes Carbinol und Schwefelsäure. Um Sulfurierung zu vermeiden, darf man, wie Zincke und Nassauer fanden, das Carbinol nicht in die unverdünnte Säure eintragen, sondern man läßt konz. Schwefelsäure (80 g) zu einer Lösung des Carbinols (10 g) in Eisessig (100 g) tropfen. Das Gemisch erwärmt sich, entwickelt Salzsäure, färbt sich tiefbraun und läßt gegen Ende der Umsetzung ebenso gefärbte Krystalle ausfallen. Die Untersuchung dieses Zwischenproduktes steht noch aus. Gießt man darauf in Wasser, so zerfallen die Krystalle, und die gebildete Säure scheidet sich als weißes Pulver ab. Man reinigt sie durch mehrfaches Ausfällen aus Ammoniak und krystallisiert sie schließlich aus Benzin um.

Nach den Angaben der genannten Autoren bildet die 1-Methyl-3-phenyl-benzol-6-carbonsäure (XIX b) weiße Blättchen vom Schmp. 169—170° und ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie Eisessig, sehr schwer dagegen in Äther. Wir fanden dies bestätigt, nur schmolz unser Präparat 1° tiefer.

0.1472 g Sbst.: 0.4270 g CO₂, 0.0743 g H₂O³⁾.

C₁₄H₁₂O₂. Ber. C 79.2, H 5.7.

Gef. > 79.1, > 5.6.

Zincke und Nassauer haben auch das Silbersalz der Säure, das feine Blättchen bildet, und aus diesem Salz mit Jodmethyl den Methyl ester dargestellt. Er krystallisiert aus Methylalkohol in weißen Blättchen und schmilzt bei 61—63°.

¹⁾ A. ch. [6] 15, 255 [1888]. ²⁾ B. 40, 4535 [1907].

³⁾ Analyse von Hrn. Nassauer.

Um die Carboxylgruppe aus dem Körper zu entfernen, verwandelte man 7 g Säure durch kurzes Aufkochen mit Kalkmilch in das Calciumsalz, vermischte dieses nach dem Eindampfen mit 100 g gelöschtem Kalk und unterwarf das Ganze der trocknen Destillation. Das in Eiswasser aufgefangene Destillat, ein gelbes Öl, trocknete man in Äther und destillierte es darauf. Unter gewöhnlichem Druck ging der Kohlenwasserstoff als schwach gelblich gefärbtes Öl bei 272—274° über. Perrier¹⁾ gibt den Siedepunkt des *m*-Methyl-diphenyls zu 270° an, Adam²⁾ zu 272—277°.

Da der Körper optisch untersucht werden sollte, wurde seine Reinheit durch eine Verbrennung festgestellt.

0.1483 g Subst.: 0.5036 g CO₂, 0.0961 g H₂O.

C₁₃H₁₂. Ber. C 92.8, H 7.2.

Gef. > 92.6, > 7.3.

$d_4^{16.7} = 1.0182$. — $d_4^{20} = 1.015$. — Adam fand $d^0 = 1.031$, woraus sich etwa $d_4^{20} = 1.013$ berechnet. — $n_a = 1.59747$, $n_D = 1.60443$, $n_\beta = 1.62386$ bei 16.7°. — $n_D^{20} = 1.6029$.

	M _a	M _D	M _β —M _a
Ber. für C ₁₃ H ₁₂ $\bar{6}$ (168.10)	54.59	55.03	1.42
Gef.	56.29	56.82	1.99
EM	+ 1.70	+ 1.79	+ 0.57
E \mathcal{E}	+ 1.01	+ 1.07	+ 40 %

Die Exaltationen stimmen in der Größenordnung zu denen des Diphenyls³⁾.

Perrier hat das *m*-Methyl-diphenyl zur Diphenyl-3-carbonsäure durch Erhitzen mit Salpetersäure oxydiert. Wir erhielten aus unserem Präparat die gleiche Säure, als wir 2 g Kohlenwasserstoff 16 Stdn. mit 50 ccm einer 10-proz. soda-alkalischen Permanganatlösung kochten. Nachdem der noch vorhandene Rest des Ausgangsmaterials durch Äther entfernt war, fällte man aus dem Filtrat die Säure und krystallisierte sie einmal aus Wasser um. Die Substanz schmolz bei 160.5—161.5°, was mit der Angabe von Schmidt und Schultz⁴⁾ übereinstimmt.

Oxydiert man die 1-Methyl-3-phenyl-benzol-6-carbonsäure in heißer Sodalösung mit Kaliumpermanganat, so erhält man leicht die bereits von Zincke und Nassauer dargestellte Diphenyl-3.4-dicarbonensäure (XX). Sie bildet farblose Krystalle, die nach Angabe jener Autoren bei 191—192°, nach unseren Beobachtungen

¹⁾ Bl. [3] 7, 181 [1892].

²⁾ A. ch. [6] 15, 242 [1838].

³⁾ Auwers und Frühling, A. 422, 226 [1921].

⁴⁾ A. 203, 132 [1880].

bei 194° schmelzen. In Alkohol, Aceton und Eisessig ist sie leicht löslich, schwer in Äther und unlöslich in Benzin.

0.1450 g Sbst.: 0.3675 g CO₂, 0.0550 g H₂O¹⁾. — 0.1215 g Sbst.: 0.3113 g CO₂, 0.0474 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₄. Ber. C 69.4, H 4.2.
Gef. » 69.1, 69.9, » 4.2, 4.4.

Das Anhydrid der Säure erhält man durch Schmelzen der Säure, noch glatter aber, wenn man sie in einem Überschuß von Acetylchlorid auflöst und das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen läßt. Nach kurzer Zeit beginnt die Entwicklung von Salzsäure; ist diese beendet, so dunstet man ein und kristallisiert den Rückstand aus Benzol um.

Weißer Nadeln vom Schmp. 135—136°. Leicht löslich in Äther und Eisessig, schwer in Benzin und Petroläther.

0.0984 g Sbst.: 0.2713 g CO₂, 0.0299 g H₂O.
C₁₄H₈O₃. Ber. C 75.0, H 3.6.
Gef. » 75.2, » 3.4.

Kondensation des Trichlorketons mit Zink und Bromessigester.

1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)-essigsäure-(4) (XII).

Das für diese Synthese bestimmte Benzol wurde 2 Stdn. mit Aluminiumchlorid — auf 500 ccm Benzol 10 g Chlorid — gekocht, dann abdestilliert und 24 Stdn. über Natrium stehen gelassen.

20 g Trichlorketon, 18 g Brom-essigsäure-äthylester und 6.6 g mit Schwefelsäure angeätzte und wieder getrocknete Zinkspäne vermischt man mit 20 g Benzol und kocht das Ganze unter Rückfluß. Sobald nach etwa 3 Stdn. das Zink zum größten Teil verschwunden ist, läßt man erkalten, schüttelt mit eiskalter verd. Schwefelsäure durch, filtriert die abgehobene Benzolschicht, trocknet über Natriumsulfat und saugt das Benzol bei 35—40° ab. Der Ester der Oxy-säure bleibt als dunkles Öl zurück und enthält erhebliche Mengen von unangegriffenem Keton. Ein Teil davon scheidet sich beim Abkühlen kristallinisch ab, doch kann man den Ester auf diese Weise nicht ganz von ihm befreien, wofür die folgende Bestimmung einen Beleg bietet.

0.1181 g Sbst.: 11.8 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.
C₁₂H₁₅O₃Cl₃. Ber. Cl 33.9. Gef. Cl 35.4.

Zur Verseifung löst man den rohen Ester in wenig Alkohol, gibt unter sehr guter Kühlung allmählich die doppeltmolekulare Menge Ätzkali in alkoholischer Lösung hinzu und läßt 12 Stdn. in der Kälte

¹⁾ Analyse von Hrn. Nassauer.

stehen. Die Verseifung ist dann beendet und der Alkohol zum größten Teil verdunstet. Man gießt darauf in Wasser, zieht das ausgeschiedene Trichlorketon durch Äther aus und scheidet aus der klaren, braunen Lösung die Säure unter Eiskühlung durch Schwefelsäure ab. Zur Reinigung fällt man sie nochmals aus ammoniakalischer Lösung und krystallisiert sie zum Schluß aus Benzol um.

Die Oxy-säure bildet feine, weiße Nadeln, schmilzt bei mäßig raschem Erhitzen unter lebhafter Zersetzung bei 125–126° und ist in Äther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Petroläther schwer löslich.

0.1085 g Sbst.: 11.45 ccm $\frac{7}{10}$ AgNO₃.

C₁₀H₁₁O₃Cl₂. Ber. Cl 37.3. Gef. Cl 37.4.

1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2,5)-methen-carbonsäure-äthylester-(4) (XIII).

Um dem Ester der Oxy-säure Wasser zu entziehen, schüttelt man ihn mit der 10-fachen Menge eiskalter Ameisensäure. Nach kurzer Zeit trübt sich die anfangs klare Lösung, und das Semibenzol-Derivat sammelt sich allmählich als dunkles Öl am Boden an. Man gießt in Wasser, nimmt das Öl in Äther auf, schüttelt mit Soda durch, trocknet über Natriumsulfat und destilliert den Äther vorsichtig im Vakuum ab. Der zurückbleibende hydro-aromatische Ester, ein dunkelbraunes Öl, enthält noch Trichlorketon und läßt sich weder vollständig von diesem befreien, noch zur zugehörigen Säure verseifen. Von der Feststellung der optischen Konstanten der Substanz mußte daher abgesehen werden.

α -p-Tolyl- β,β,β -trichlor-propionsäure (XIV).

Zur Darstellung dieser Verbindung kann man die oben beschriebene Oxy-säure entweder längere Zeit in Xylol kochen oder vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmen. Der zweite Weg ist der bessere. Nach kurzer Zeit verflüssigt sich die Säure unter Aufbrausen, indem Wasser und ein wenig Kohlendioxyd abgespaltet werden; sobald alles wieder fest geworden ist, ist die Reaktion beendet.

Die Säure krystallisiert aus Benzol in kleinen, weißen Tafeln vom Schmp. 168.5–169.5°. Sie ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, mäßig in Benzol, schwer in Petroläther und Wasser.

0.1424 g Sbst.: 0.2855 g CO₂, 0.0454 g H₂O.

C₁₀H₉O₂Cl₃. Ber. C 44.9, H 3.4.

Gef. „ 45.1, „ 3.6.

p-Methyl- β,β -dichlor-atropasäure (XV).

Man kann diese Säure aus jeder der vorher besprochenen Verbindungen durch kräftiges Behandeln mit alkoholischer Lauge gewinnen. Zweckmäßig kocht man die Oxy-säure $\frac{1}{2}$ Stde. mit der 10-fachen Menge einer konz. alkoholischen Kalilauge und fällt nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt durch Mineralsäure aus. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten verd. Essigsäure.

Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 118.5—120°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln, jedoch schwer in Petroläther.

0.0981 g Sbst.: 8.45 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₁₀H₉O₂Cl₂. Ber. Cl 30.7. Gef. Cl 30.5.

Als die Säure in Aceton mit soda-alkalischer Permanganat-Lösung oxydiert würde, entstand glatt die bei 176° schmelzende *p*-Toluyssäure.

Oxy-säure und konz. Schwefelsäure. Löst man unter guter Kühlung die Oxy-säure in der 15—20-fachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit tiefdunkel, und es entweicht viel Salzsäure nebst etwas Kohlendioxyd. Wenn nach etwa 2 Stdn. die Gasentwicklung beendet ist, gießt man auf Eis, wobei die entstandene neue Säure in weißen Flocken ausfällt, die man aus Wasser umkrystallisiert.

Die [1-Methyl-2-carboxy-phenyl]-essigsäure-(5) (XVIa) bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 198.5—199.5° und ist, außer in Petroläther und kaltem Wasser, in den meisten Mitteln leicht löslich.

0.1121 g Sbst.: 0.2520 g CO₂, 0.0543 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₄. Ber. C 61.8, H 5.2.

Gef. » 61.3, » 5.4.

Halogenierungsprodukte.

1-Methyl-1-trichlormethyl-3-chlor-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (XXI).

Läßt man das Trichlorketon im diffusen Tageslicht in einer Chlor-Atmosphäre liegen, so tritt, im Gegensatz zum Verhalten des Dichlorketons, keine Veränderung ein. Zwecks Anlagerung von Chlor löst man das Keton in wenig Tetrachlorkohlenstoff, fügt etwas Jod hinzu und leitet nun unter guter Kühlung ungefähr 3 Stdn. einen langsamen Strom von Chlor ein. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels hinterbleibt ein zäher Rückstand, der bald unter Entwicklung von Salzsäure zu erweichen beginnt und nach deren Beendigung wieder erhärtet. Schneller erhält man das Endprodukt der Reaktion, wenn man das rohe Dichlorid $\frac{1}{4}$ Stde. in Eisessig mit der doppelten Menge

Kaliumacetat kocht, die Lösung in Wasser gießt und die ausgeschiedene weiße Substanz mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Das im Kern einfach gechlorte Trichlorketon bildet kleine, farblose Nadelchen vom Schmp. 99° und ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich, etwas schwerer in Methylalkohol und Benzin.

0.1371 g Sbst.: 21.0 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₈H₆OCl₄. Ber. Cl 54.6. Gef. Cl 54.3.

Das Oxim des Körpers entsteht leicht, wenn man das Keton in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin und überschüssigem Alkali einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Das beim Ansäuern in gelblichen Flocken ausfallende Rohprodukt krystallisiert man aus Schwerbenzin unter Zusatz von Tierkohle um.

Weißer Nadeln vom Schmp. $162-164^{\circ}$. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Petroläther und Schwerbenzin.

0.1309 g Sbst.: 18.95 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₈H₇ONCl₄. Ber. Cl 51.6. Gef. Cl 51.4.

Als das Keton in alkoholischer Lösung mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin erwärmt wurde, schied sich allmählich ein dickes, braunes Öl ab, das in einer Kältemischung zu einer gummiartigen Masse erstarrte. Man nahm das Produkt in siedendem Benzol auf und ließ langsam abkühlen. Dabei fiel das *p*-Nitrophenylhydrazon in gelben Nadeln aus, jedoch war die Ausbeute recht mäßig.

Die Substanz ist in den meisten Mitteln ziemlich schwer löslich, aber leicht in Aceton. Sie schmilzt bei $146-148^{\circ}$.

0.0942 g Sbst.: 8.8 ccm N (13° , 756 mm).

C₁₄H₁₁O₂N₂Cl₄. Ber. N 10.6. Gef. N 10.9.

1-Methyl-1-trichlormethyl-2.3.5.6-tetrachlor-cyclohexanon-(4) (XXII).

In eine Lösung von 5 g Trichlorketon in der eben ausreichenden Menge Schwefelkohlenstoff leitete man im Sonnenlicht unter guter Kühlung 6 Stdn. langsam Chlor ein und ließ dann das Gemisch verschlossen noch einen weiteren Tag in der Sonne stehen. Es hatten sich alsdann lange, weiße Nadeln in mäßiger Menge abgeschieden. Aus dem Verdunstungsrückstand des Filtrats konnte durch Verreiben mit Methylalkohol noch eine weitere Menge der Substanz gewonnen werden. Gereinigt wurde sie durch Umkrystallisieren aus Schwerbenzin.

Kleine, weiße Nadeln, die bei $134-136^{\circ}$ schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther und Benzin.

0.1300 g Sbst.: 24.9 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₈H₇OCl₇. Ber. Cl 67.6. Gef. Cl 67.9.

Da ein Präparat des Körpers nach 1 Jahr noch unverändert war, stellt die Substanz vermutlich die beständige *trans*-Form dar.

1-Methyl-1-trichlormethyl-3.5-dichlor-cyclohexadien-
(2.5)-on-(4) (XXIII).

Zu einer siedenden alkoholischen Lösung vom Rohprodukt der eben beschriebenen Verbindung läßt man solange Natronlauge tropfen, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert, gießt darauf in viel Wasser und krystallisiert den ausgefallenen Niederschlag nach dem Trocknen aus Schwerbenzin um.

Kleine, glänzende Tafeln vom Schmp. 161—162°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, mäßig in Schwerbenzin, schwer in Äther und Petroläther.

0.1052 g Sbst.: 17.8 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₈H₅OCl₅. Ber. Cl 60.2. Gef. Cl 60.0.

1-Methyl-1-trichlormethyl-3.5-dibrom-cyclohexadien-
(2.5)-on-(4) (XXIV).

Diese Verbindung hat bereits Schwabe dargestellt, indem er zu einer mit Aluminium versetzten Lösung des Trichlorketons in Chloroform allmählich Brom zusetzte und zum Schluß noch 1—2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmte. Jedoch verläuft der Prozeß nach seinen eigenen Angaben wenig glatt, wie auch wir fanden.

In sehr guter Ausbeute gewinnt man dagegen den Körper, wenn man eine Lösung des Trichlorketons in überschüssigem Brom 1 Tag im hellen Sonnenlicht stehen läßt und dann auf dem Wasserbade eindampft, oder wenn man von vornherein die Lösung nach Zusatz von etwas Jod schwach erwärmt. Nach kürzerer oder längerer Zeit — die einzelnen Versuche verliefen in dieser Beziehung verschieden — setzt eine lebhaftere Reaktion ein, und es entweichen, wie beim Eindampfen der besonnenen Lösung, Ströme von Bromwasserstoff. Den in beiden Fällen hinterbleibenden Rückstand erhitzt man auf dem Wasserbade, bis er ganz fest geworden ist, verreibt ihn zur Entfernung der letzten Spuren von Brom mit Natronlauge und krystallisiert ihn schließlich unter Zusatz von Tierkohle aus Schwerbenzin um.

In Übereinstimmung mit den Angaben von Schwabe fanden wir, daß der Körper bei 172° schmilzt, dicke Tafeln oder derbe Nadeln bildet und in Benzol und Eisessig leicht, in Alkohol und Äther weniger leicht und in Benzin schwer löslich ist.

0.2027 g Sbst.: 0.1885 g CO₂, 0.0322 g H₂O. — 0.1607 g Sbst.: 0.3389 g AgCl + AgBr und 0.3018 g AgCl¹⁾.

¹⁾ Analysen von Hrn. Schwabe.

$C_8H_5OCl_3Br_2$. Ber. C 25.0, H 1.3, Cl 27.8, Br 41.7.
Gef. » 25.4, » 1.8, » 27.8, » 41.5.

Bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure spaltet nach den Beobachtungen Schwabes die Substanz Phosgen ab und geht in *o,o'*-Dibrom-*p*-kresol über.

1.4-Dimethyl-1-trichlormethyl-3.5-dibrom-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) (XXVIII).

Eine Lösung von 10 g des zweifach gebromten Trichlorketons in 80 ccm trockenem, reinem Benzol ließ man unter kräftigem Umschütteln zu einer aus 2 g Magnesium hergestellten ätherischen Lösung von Magnesiumbrommethyl tropfen. Das Gemisch blieb noch 2 Stdn. stehen und wurde dann in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine halb feste Masse, vermutlich ein Gemisch der beiden raumisomeren Formen des Carbinols. Durch Verreiben mit viel Petroläther und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Schwerbenzin ließ sich einigermaßen eine Trennung erzielen, doch ist es sehr fraglich, ob das schließlich gewonnene Produkt vollkommen einheitlich war.

Das Präparat erweichte bei 88° und schmolz bei 90–92° zusammen, jedoch war die Schmelze erst bei 95° ganz klar. Der Körper bildet weiße Nadeln und ist in den üblichen organischen Mitteln, außer Petroläther und Schwerbenzin, leicht löslich.

0.1434 g Sbst.: 17.9 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

Ber. für $C_9H_9OCl_3Br_2$: 18.0 ccm.

Gegen Permanganat ist die Substanz verhältnismäßig beständig.

1-Methyl-1-trichlormethyl-3.5-dibrom-4-methen-cyclohexadien-(2.5) (XXVIIa).

Zur Abspaltung von Wasser aus dem Carbinol erwärmte man es mit der 10-fachen Menge konz. Ameisensäure auf 80°. Nach einiger Zeit trübte sich die Lösung und ein dickflüssiges Öl schied sich aus, dessen Menge beim Eingießen in Wasser noch zunahm. Man nahm in Äther auf, schüttelte mit Soda durch, trocknete und destillierte den Äther vorsichtig ab. Der anfangs klebrige Rückstand wurde mit Petroläther verrieben und darauf mehrfach aus einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther umkrystallisiert.

Das Semibenzol-Derivat erweichte bei 83°, war bei 90° trübe geschmolzen und lagerte sich bei 100° unter Aufschäumen um. In den meisten organischen Mitteln ist es leicht löslich, etwas schwerer in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff.

0.0834 g Sbst.: 10.5 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.
Ber. für C₉H₇Cl₃Br₃: 11.0 ccm.

0.1140 g Sbst.: 14.85 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.
Ber. für C₉H₇Cl₃Br₃: 14.9 ccm.

Bromierungsprodukte des Methyl-Carbinols. Das Tetrabrom-Derivat (XXIX) stellten wir nach der Vorschrift von Zincke und Schwabe dar und beobachteten die von diesen Forschern angegebenen Erscheinungen; nur fanden wir den Schmelzpunkt der Substanz bei 140—141° statt bei 133°.

Über Darstellung und Eigenschaften des bei 106—107° schmelzenden dreifach gebromten Körpers haben wir der Beschreibung unserer Vorgänger nichts hinzuzufügen.

Dagegen fanden wir es zweckmäßiger, für die Gewinnung der Dibromverbindung XXVIIb nicht vom Carbinol, sondern vom Tetrabrom-Derivat auszugehen, das bereits Zincke und Schwabe in gleicher Weise abgebaut haben. Man erhitzt den vierfach gebromten Körper im Schwefelsäure-Bad zum Schmelzen, wartet, bis die stürmische Abspaltung von Bromwasserstoff, mit der die Umlagerung in die aromatische Substanz verbunden ist, vorüber ist, verreibt den Rückstand mit Petroläther und krystallisiert das Produkt schließlich aus Methylalkohol um. Wir erhielten die Verbindung in glänzenden, flachen Nadelchen, die den angegebenen Schmp. 90—91° besaßen. Über die sonstigen Eigenschaften des Körpers ist bereits im allgemeinen Teil das Nötige gesagt worden.

Marburg, Chemisches Institut.

246. A. Schoeller: Mikro-Veraschung.

(Eingegangen am 9. Mai 1922.)

Die übliche Methode zur Prüfung organischer Substanzen auf Aschenbestandteile durch Erhitzen auf einem Platinblech über freier Flamme bietet manche Nachteile und ist nicht immer zuverlässig. Da erfahrungsgemäß auch mehrfach gereinigte Analysesubstanzen öfter als allgemein angenommen noch Aschenbestandteile enthalten, möchte ich auf folgende einfache Methode hinweisen, die in kurzer Zeit auch in kleinsten Mengen die geringsten Aschenbestandteile — mit Ausnahme sehr leicht flüchtiger Metalle — deutlich erkennen läßt.

Die zu untersuchende Substanz wird in flacher Schicht auf einen etwa 5—6 mm breiten Glasstreifen ausgebreitet — durch Zerschneiden gewöhnlicher Objektträger der Länge nach erhalten —, er wird in ein waagrecht