

die Entwicklung von Schwefeldioxyd und Salzsäuregas aufgehört hat. Das feste, gelbliche Reaktionsprodukt wird fein gepulvert und durch Abdunsten im Vakuum von den letzten Resten des Sulfurylchlorids befreit. Wird nun mit Äther aufgenommen, so bleibt Ammoniumchlorid zurück, die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten gelbgefärbte Krystalle, die durch Abpressen auf Ton von anhaftendem Öl befreit werden. Die Masse wird mehrfach mit wenig kaltem Benzol gewaschen, aus siedendem Benzol umkrystallisiert, zuletzt mit heißem Petroläther gewaschen. Das Pentachlor-cyclopentanon resultiert so in rechteckigen Blättchen vom Schmp. 154° (unkorr.). Ausbeute 3 g.

Das Cyclopentanon ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, aus letzterem durch Wasserzusatz nicht wieder fällbar. In Petroläther und Ligroin ist es nur spurenweise löslich. Durch heißes Wasser wird es langsam, schneller durch Ätzalkalien zersetzt. Eine Lösung von Brom in Chloroform wird durch das Cyclopentanon nicht entfärbt.

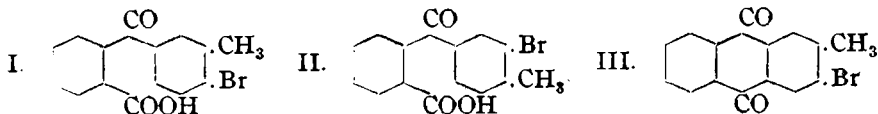
0.2259 g Sbst.: 0.1918 g CO<sub>2</sub>, 0.0270 g H<sub>2</sub>O. — 0.1425 g Sbst.: 0.3991 g AgCl. — 0.2137 g Sbst. in 25.5 g Äthylbromid. Δ = 0.41°.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>OCl<sub>5</sub>. Ber. C 23.39, H 1.13, Cl 69.20, Mol.-Gew. 257.  
Gef. „ 23.16, „ 1.33, „ 69.28, „ 241.

### 108. Gustav Heller und Konrad Müller-Bardorff: Über die *o*-[*p*'-Brom-*m*'-toluyl]-benzoesäure.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 14. Januar 1925.)

Wie G. Heller<sup>1)</sup> früher beschrieben hat, entsteht bei der Einwirkung der drei Brom-toluole auf Phthalsäure-anhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid im wesentlichen dieselbe *o*-[Brom-toluyl]-benzoesäure, deren Formel I (bezüglich der weniger wahrscheinlichen Formel II siehe unter <sup>1)</sup>) auf folgende Weise wahrscheinlich gemacht wurde.



Das durch Ringschluß gebildete Methyl-brom-anthrachinon (III) enthält die Methylgruppe in β-Stellung, da durch energische Reduktion mit Zinkstaub und amyalkoholischem Natron das Brom entfernt und β-Methyl-anthrachinon erhalten wurde. Für das Bromatom wurde die β-Stellung ebenfalls sehr wahrscheinlich gemacht, weil die Substanz wie das gleich konstituierte Methyl-chlor-anthrachinon mit Anilin unter Bedingungen nicht in Reaktion trat, unter denen ein α-halogensubstituiertes Anthrachinon glatt mit der Base reagierte.

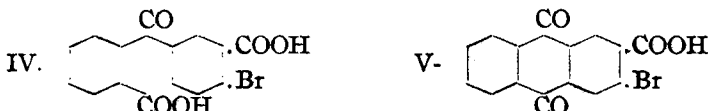
Nun haben Fritz Mayer und W. Freund<sup>2)</sup> beobachtet, daß bei der Umsetzung von *o*- und *p*-Brom-toluol mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auch im wesentlichen gleiche Reaktionsprodukte entstehen, in denen die CO-Gruppe in *p*-Stellung zum Methyl und in *o*-Stellung zum

<sup>1)</sup> B. 45, 702 [1912].

<sup>2)</sup> B. 55, 2049 [1922].

Bromatom orientiert ist<sup>3)</sup>. Sie bemerken dazu, daß ihre Feststellung in einem gewissen Widerspruch zu der Arbeit von G. Heller stehe.

Es war deshalb angezeigt, die Stellung des Broms im Methyl-brom-anthrachinon (III) noch schärfer zu erweisen, was in folgender Art versucht wurde: Durch Erhitzen mit verd. Salpetersäure im Rohr sollte eine Brom-anthrachinon-carbonsäure sich bilden, was aber nicht in glatter Weise gelang. Dagegen konnte die Brom-toluyl-benzoesäure (I) durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung in eine [Carboxy-brom-benzoyl]-benzoesäure (IV) übergeführt werden, die sich glatt zu einer Brom-anthrachinon-carbon-



säure (V) kondensieren ließ. Beim Versuch, hieraus Kohlendioxyd abzuspalten, zeigte sich, daß die Verbindung außerordentlich beständig ist; es gelang erst in der Weise, daß die Substanz zunächst mit Zinkstaub und Alkali reduziert und das erhaltene Produkt sublimiert wurde. Hierbei entstand  $\beta$ -Brom-anthrachinon, was die frühere Annahme bestätigte.\* Es ergibt sich somit, daß, falls unter der zersplitternden Wirkung des Aluminiumchlorids eine Wanderung von Gruppen stattfindet, die Substitutionsregeln nicht immer eingehalten werden, sondern eine Neuorientierung nach dem Charakter des Moleküls erfolgt.

### Beschreibung der Versuche.

(Nach Versuchen von K. Müller-Bardorff.)

#### o-[Carboxy-brom-benzoyl]-benzoesäure (IV.).

Die verwandte [Brom-toluyl]-benzoesäure ließ sich mit besserer Ausbeute so gewinnen, daß das aus *p*-Brom-toluol erhaltene Rohprodukt in das Ammoniumsalz übergeführt und dieses mehrmals aus verd. Ammoniak umkrystallisiert wurde und dann eine Säure ergab, die den früheren Schmp. 184<sup>0</sup> zeigte. 5 g derselben wurden in verd. Lauge mit überschüssigem Kaliumpermanganat 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und der Überschuß mit Alkohol reduziert; dann wurde filtriert und mit Mineralsäure gefällt. Die erhaltene Substanz wurde auf dem Wasserbade getrocknet und war dann leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Chloroform und Ligroin. Sie wurde durch Lösen in Aceton auf Zusatz von Petroläther und etwas Chloroform in monoklinen Prismen vom Schmp. 196—197<sup>0</sup> erhalten. Ausbeute 3.7 g.

0.1597 g Sbst.: 0.3021 g CO<sub>2</sub>, 0.0375 g H<sub>2</sub>O. — 0.1466 g Sbst.: 0.0784 g AgBr.  
C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Br. Ber. C 51.60, H 2.60, Br 22.91. Gef. C 51.59, H 2.63, Br 22.76.

#### 2-Brom-anthrachinon-3-carbonsäure (V.).

Wird die carboxylierte Säure mit der 8-fachen Menge rauchender Schwefelsäure (20% SO<sub>3</sub>) 2½ Stdn. auf 125<sup>0</sup> erhitzt, so erhält man nach dem Ausgießen auf Eis ein gelbes Krystallpulver, welches in Alkohol, Eisessig und Aceton leicht, in Chloroform, Benzol und Ligroin schwer löslich ist. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig wurde die Brom-anthrachinon-

<sup>3)</sup> Bezüglich der Bildung eines Methyl-oxy-benzophenons bei der gleichen Reaktion unter anderen Bedingungen siehe B. 46, 1501 [1913]

carbonsäure in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 284° erhalten. Sie sublimiert ohne Zersetzung und bildet ein krystallisiertes Natriumsalz,

0.1532 g Sbst.: 0.3049 g CO<sub>2</sub>, 0.0316 g H<sub>2</sub>O. — 0.1567 g Sbst.: 0.0892 g AgBr.  
C<sub>18</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. C 54.42, H 2.13, Br 24.15. Gef. C 54.28, H 2.31, Br 24.23.

#### β-Brom-anthrachinon.

Da es trotz zahlreicher Versuche nicht gelang, Kohlendioxyd aus der Brom-anthrachinon-carbonsäure abzuspalten, wurde sie in alkalischer Lösung mit Zinkstaub  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und die dunkelrote Flüssigkeit nach raschem Abkühlen in verd. Salzsäure hineinfltriert. Der dunkle Niederschlag wurde filtriert, im CO<sub>2</sub>-Strom getrocknet und im Reagensglas rasch erhitzt, wobei unter Aufschäumen Zersetzung und Sublimation erfolgte; durch Behandeln mit Natronlauge wurde zurückgebildete Brom-anthrachinon-carbonsäure in Lösung gebracht. Der Rückstand mehrerer Versuche wurde aus Amylalkohol wiederholt krystallisiert, wobei feine Nadeln erhalten wurden, welche bei 202–203° schmolzen und mit reinem β-Brom-anthrachinon vom Schmp. 206° keine Depression ergaben (α-Brom-anthrachinon schmilzt bei 188°).

#### 104. Alfred Schaarschmidt, H. Balzerkiewicz und Julius Gante: Über ein neues Nitrierverfahren mit Hilfe von Stickoxyden aus Luft oder Ammoniak (II.)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 27. Januar 1925.)

Vor kurzem hat der eine von uns (Schaarschmidt<sup>1)</sup>) gezeigt, daß es gelingt, mit Hilfe von flüssigem Stickstofftetroxyd oder gasförmigem Stickstoffdioxyd bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Nitro-benzol zu erhalten, wobei als Zwischenprodukt ein Komplex 2 AlCl<sub>3</sub>, 3 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> gebildet wird. Die Reaktion ließ sich sehr glatt auch mit Chlor- und Brombenzol durchführen. Da die Einführung von neuen Substituenten im Benzolrest im allgemeinen abhängig ist von vorhandenen Substituenten, haben wir vergleichende Versuche angestellt mit Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodbenzol und weiterhin auch *N*-Dimethyl-anilin, Pyridin und Thiophen in den Bereich der Untersuchung gezogen. Hierbei ließen wir in einer Versuchsreihe das Stickstofftetroxyd ohne Katalysator auf das Benzolderivat einwirken, während im anderen Falle bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gearbeitet wurde.

Es zeigte sich dabei, daß unter gleichen äußeren Umständen das Stickstofftetroxyd allein auf Fluorbenzol praktisch überhaupt nicht einwirkt, während bei Chlorbenzol eine Ausbeute von 7.3%, bei Brombenzol von 6.5% und bei Jodbenzol von 45% der Theorie erhalten wurde. Die bei den letzteren Kohlenwasserstoffen entstandenen Mischungen von *o*- und *p*-Nitro-halogenbenzol, die bei Chlorbenzol zusammengesetzt waren aus 78% *p*- und 22% *o*-Nitrochlorbenzol bestanden bei Brom- und Jodbenzol je aus ca. 95% *p*- und 5% *o*-Nitrobrombenzol bzw. -jodbenzol. Bei den Ansätzen wurde das Stickstofftetroxyd jeweils 72 Stdn. auf das Benzolderivat einwirken gelassen. Es zeigt sich also, daß die Angreifbarkeit der Halogenbenzole vom Fluor- bis zum Jodbenzol zunimmt.

<sup>1)</sup> vergl. die erste Abhandlung B. 57, 2065 [1924].