

#### 464. J. Houben: Über die Kern-Kondensation von Phenolen und Phenol-äthern mit Nitrilen zu Phenol- und Phenol-äther-Ketimiden und -Ketonen (I.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin u. d. Chem. Laborat. d. Biolog. Reichsanstalt Berlin-Dahlem.]

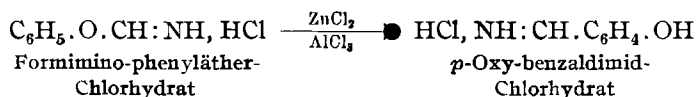
(Eingegangen am 5. August 1926.)

Die von Houben und Schmidt<sup>1)</sup> im Jahre 1912 durchgeführte Umsetzung von Iminoäthern mit Hydroxylamin-Chlorhydrat zu Oximido-kohlensäure-estern und Hydroxin-fettsäure-estern hatte mich in den Jahren 1913/14 veranlaßt, zum Teil in Gemeinschaft mit N. Staiger, eine Anzahl Iminoäther herzustellen und bei dieser Gelegenheit statt der von Pinner benutzten primären zum ersten Male auch sekundäre und tertiäre Alkohole, sowie Phenole mit Nitrilen und Chlorwasserstoff zu behandeln.

Von den einwertigen Phenolen reagierten die einkernigen mit den Fettsäurenitrilen, auch mit dem Anfangsglied der Reihe, der Blausäure, ganz normal unter Bildung von Imino-phenoläther-Chlorhydraten. Setzt man jedoch Kondensationsmittel, wie Zink- oder Aluminiumchlorid, hinzu, so vollzieht sich bei Anwendung der Blausäure eine kernsynthetische Reaktion, die bekannte Gattermannsche Synthese aromatischer Oxy-aldehyde. Sie wird meistens so gedeutet, daß sich die Blausäure mit dem Chlorwasserstoff zu Formimidchlorid vereinigt und das bekanntlich recht bewegliche Chlor-Atom dieses letzteren mit dem *para*-ständigen Wasserstoff-Atom des Phenols unter dem Einfluß des Kondensationsmittels als Chlorwasserstoff austritt. Das so entstandene Aldimid-Chlorhydrat zersetzt sich unter der Einwirkung von Wasser bzw. wäßriger Mineralsäure usw. in den betr. Aldehyd und Salmiak.

Es stellte sich die Frage, weshalb die ungemein leicht eintretende Bildung von Imino-phenoläther-Chlorhydraten durch Zusatz von Zink- oder Aluminiumchlorid zugunsten der Kern-Synthese unterbunden werde. Liegt dies etwa daran, daß das Phenol-Hydroxyl durch das Kondensationsmittel beschlagnahmt wird und dadurch nur noch die Umsetzung des Formimidchlorids mit dem Phenol-Kern eintreten kann:

$\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{NH} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH} \dots \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{HCl}, \text{NH} : \text{HC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \dots \text{ZnCl}_2$   
oder entsteht zunächst in jedem Falle ein Formimino-phenoläther-Chlorhydrat, welches dann durch das Zink- bzw. Aluminiumchlorid umgelagert wird:



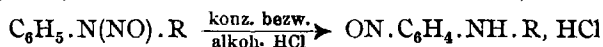
Gattermann hat freilich nicht nur Phenole, sondern auch Phenoläther, mit Blausäure und Chlorwasserstoff in die entsprechenden Aldehyde verwandelt und mit den Äthern sogar weit bessere Ausbeuten erzielt<sup>2)</sup> als mit den freien Phenolen. Er hält aber die Phenoläther trotzdem für erheblich schwerer reagierend und schreibt deshalb für ihre Überführung in Aldehyde ausschließlich das am schärfsten wirkende Reaktionsmittel — Alu-

<sup>1)</sup> B. **46**, 2447, 3616 [1913].    <sup>2)</sup> Gattermann, A. **357**, z. B. 355, 366 [1907].

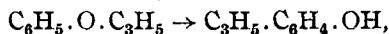
miniumchlorid in Benzol — vor<sup>3)</sup>. Mit der Verwendung von Aluminiumchlorid rückt aber die Synthese deutlich unter die von Friedel-Crafts beschriebenen ein, nach welchen sogar aromatische Kohlenwasserstoffe mit den verschiedensten Säurechloriden in fett- wie rein-aromatische Ketone verwandelt werden können. Bei der weitgehenden Ähnlichkeit der Acyl- und Acylimid-chloride miteinander hat unter diesen Umständen die Übertragung der Friedel-Craftsschen Synthese von den Acylchloriden auf ein Acylimidchlorid weniger Auffallendes als die Beschränkung dieser Erweiterung auf die an Sauerstoff oder vielleicht noch an Schwefel gebundenen Aryle, d. h. auf Phenole und Thio-phenole bzw. ihre Äther einer- und auf das einfachste aller Acylimidchloride, das Formimidchlorid, andererseits. Deshalb konnte der mit Phenolen so leicht eintretenden Umsetzung der Blausäure zu Oxy-arylaldimid-Chlorhydraten, die unter anderen, erheblich milderer Bedingungen vor sich geht, ein wesentlich anderer Vorgang zugrunde liegen, besonders, wenn man bedenkt, daß die Leichtigkeit, mit der die Iminoäther entstehen, ihre Bildung überall da, wo freie Hydroxyle organischer Verbindungen mit Halogenwasserstoff und Nitrilen bei Abwesenheit von Wasser zusammentreffen, als fast unvermeidlich erscheinen läßt. Die mit den Äthern der Phenole bei der Gattermannschen Synthese zu erzielende Mehrausbeute stellte sich dann nicht als Zeichen eines besonders glatten Verlaufs, sondern als Folge einer Andersartigkeit der Umsetzung, bedingt durch das Friedel-Craftssche Kondensationsmittel, dar.

Waren aber die Formiminoäther Zwischenstufen der Gattermannschen Oxy-aldehyd-Synthese, so waren alle Acylimino-aryläther-Salze, auch die aus ganz hochmolekularen Nitrilen und Phenolen ein- wie mehrwertigen, entstehenden, auf ihre Umlagerungsfähigkeit zu prüfen, um so mehr, als bis dahin solche Äther mit Phenolen nicht dargestellt, geschweige denn untersucht worden waren.

Eine solche Umlagerung hätte in Parallele gestanden mit der ja ebenfalls unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff vor sich gehenden Fischer-Heppschenschen Umlagerung der Arylnitrosamine in Nitrosobasen<sup>4)</sup>:



bis zu einem gewissen Grade auch mit der Claisenschen Umlagerung der Phenol-allyläther in Allyl-phenole<sup>5)</sup>:



wobei der Doppelbindung der —CH:NH-Gruppe der Acyliminoäther vielleicht eine ähnlich entscheidende Bedeutung zukommen konnte, wie der Doppelbindung des Allyls<sup>6)</sup>.

Stellte es sich heraus, daß die Acylimino-aryläther-Salze sich umlagern lassen, so hätte einer weitgehenden Übertragung der Gattermannschen Synthese auf die höhermolekularen Nitrile kaum etwas im Wege stehen

<sup>3)</sup> Gattermann, A. **357**, 320, 321 [1907].

<sup>4)</sup> die freilich in verschiedenen Fällen ihres intramolekularen Charakters von mir entkleidet und als eine aus 2 Vorgängen bestehende Reaktionsfolge nachgewiesen worden ist.  
Houben

<sup>5)</sup> L. Claisen, B. **45**, 3157 [1912]; Claisen und Eisleb, A. **401**, 21 [1913]; Claisen, A. **418**, 69 [1919]; Z. Ang. **36**, 478 [1923]; Claisen, F. Kremers, F. Roth und E. Tietze, A. **442**, 210 [1925].

<sup>6)</sup> vergl. hierzu Claisen, J. pr. [2] **105**, 65 [1922/23].

sollen, da die erste Phase der Umsetzung, die Bildung der Acylimino-aryl-äther, wie wir feststellen konnten, ohne jede Schwierigkeit fast mit jedem beliebigen Nitril verläuft. Anders, wenn es sich um einen direkten Eintritt der Kern-Synthese handelte, vorbedingt durch eine vom Zink- bzw. Aluminiumchlorid bewirkte Besetzung des phenolischen Hydroxyls. Denn dann war die Reaktion vermutlich auf die Bildung des betreffenden Acylimidchlorids angewiesen, d. h. auf einen Vorgang, der sich bei den Alkyl- und Arylcyaniden längst nicht mit der bei der Blausäure zu beobachtenden Leichtigkeit vollzieht. Allenfalls wäre noch eine Umsetzung des Acylimino-aryläther-Chlorhydrats mit nicht umgesetztem Phenol bzw. dessen Zink- oder Aluminiumchlorid-Verbindung in Betracht zu ziehen und hierbei dem Chloratom des Aryliminoäther-Salzes die Stieglitzsche<sup>7)</sup> Formulierung, nach welcher das Chloratom am Kohlenstoff sitzt, für eine Einordnung der Reaktion unter die Friedel-Craftsschen Synthesen zu statten gekommen, weil ihm durch ein am gleichen C-Atom haftendes Oxaryl ein ähnlicher Charakter wie in Säurechloriden erteilt wird. Gegen die Stieglitzsche Formulierung liegen jedoch nicht unerhebliche Bedenken vor<sup>8)</sup>.

Vor der Befassung mit dem rein synthetischen Ertrage der vorstehend wiedergegebenen Erwägungen erschien mir die Klarstellung des wirklichen Verlaufs, d. h. die Beantwortung der Frage, ob sich die Synthese unmittelbar oder durch Umlagerung zuerst entstehender Iminoäther vollziehe, als vorab zu lösende Aufgabe. Zwei Versuche waren es, deren völlig entgegengesetzter Verlauf bemerkenswert war, ein mit Phenol und ein mit Resorcin angestellter. Das Erstgenannte lieferte mit Acetonitril und Chlorwasserstoff mit wie ohne Zink- oder Aluminiumchlorid nur Acetimino-phenyläther-Chlorhydrat. Aus Resorcin dagegen entstand ein Acetimino-resorcyläther in keinem Falle.

Für den vorstehend dargelegten Gedankengang und seine experimentelle Behandlung einschließlich der Übertragung der Phenol- und Phenoläther-Aldehyd-Synthese Gattermanns auf die Kern-Synthese von Phenol- und Phenoläther-Ketonen wird gegenüber den Arbeiten von Hoesch<sup>9)</sup>, wie dies bereits vor fast 10 Jahren brieflich geschehen ist, ausdrücklich die Priorität in Anspruch genommen. Auf diese ist auch in einer unter meiner Leitung im Jahre 1923 erschienenen Dissertation von Hrn. G. Blaese Bezug genommen.

Gemeinschaftlich mit dem Letztgenannten habe ich das Verfahren ausgearbeitet, die Iminoäther-Chlorhydrate, und besonders die zersetzlichsten Vertreter dieser Klasse, analysenrein darzustellen. Es besteht darin, die Chlorhydrate in Eisessig bzw. Essigsäure-anhydrid oder Ameisensäure zu lösen, wobei oft sogar kurzes Erwärmen oder selbst Kochen nicht schadet, und die eisgekühlte Lösung mit Äther oder besser dem nicht-hygroscopischen Petroläther zu fällen. Es war für uns einigermassen überraschend,

<sup>7)</sup> J. Sieglitz, *Am.* **21**, 101 [1899].

<sup>8)</sup> Unter anderem sprechen im Laboratorium des Verfassers ausgeführte refraktometrische Untersuchungen an wasser-freien Ketoxim-Chlorhydraten eindeutig für eine Haftung des Chlorwasserstoffs an der N.OH-Gruppe und gegen eine Aufhebung der Doppelbindung.

<sup>9)</sup> K. Hoesch, *B.* **48**, 1122 [1915]; K. Hoesch und Th. v. Zarzecki, *B.* **50**, 462 [1917].

auf diese Weise eine Reindarstellung der gegen hydroxyl-haltige Lösungsmittel im allgemeinen so empfindlichen Iminoäther-Salze, u. a. einer Anzahl von Pinner und seinen Schülern nur unrein gewonnener Substanzen, erreichen zu können. Gemeinsam mit E. Pfankuch<sup>10)</sup> konnten auf diese Weise sogar die von Nef angezweifelten, höchst zersetzlichen Formiminoäther sichergestellt und durch Überführung in die bis dahin unbekanntenen Formhydroximsäure-ester charakterisiert werden. Selbst stark zersetzte, mehrere Jahre alte Präparate, so von Acetiminoäther-Chlorhydrat, ließen sich noch in analysenreinen Zustand bringen.

Auch bei den sehr zersetzlichen Aryliminoäther-Chlorhydraten leistete das Verfahren gute Dienste, so daß wir eine Anzahl derselben rein darstellen und auf ihr Verhalten untersuchen konnten. Von Phenolen kamen Phenol, *m*-Nitro-phenol, *m*-Oxy-benzoesäure und ihr Äthylester,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, von Nitrilen Acetonitril, Benzonitril, Benzylcyanid, Mono-, Di- und Trichlor-acetonitril zur Verwendung. Diese letzteren reagieren um so schneller, je mehr Chlor sie enthalten; doch nimmt auch die Zersetzlichkeit der Chlorhydrate mit steigendem Chlor-Gehalt zu, während der Schmelzpunkt im selben Sinne sinkt. Bei den Mono-, Di und Trichlor-acetimino-phenyläther-Hydrochloriden versagt sogar die erwähnte Reinigungsmethode mit Eisessig, da dieser hier zersetzend wirkt.

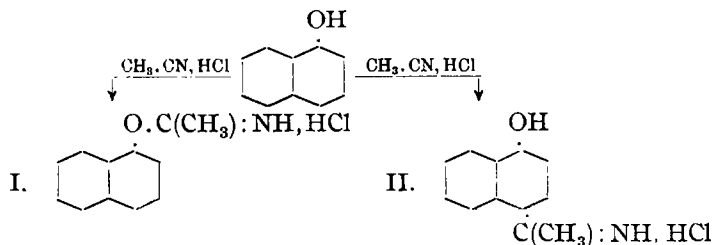
Die Alkyliminoäther-Chlorhydrate unterscheiden sich von den Aryl-Derivaten charakteristisch beim Erwärmen: Während die erstgenannten hierbei meist Chloralkyle und Acylamide liefern, zerfallen die letzteren unter Abspaltung von Phenolen und Chlorwasserstoff. Was aus dem Nitril wird, bleibt noch festzustellen. Auch ist bis jetzt nicht gelungen, die freien Aryliminoäther zu gewinnen, die offenbar weit zersetzlicher sind als die Alkyliminoäther. Trägt man die Acetimino-aryläther-Chlorhydrate in Alkalien ein, so erhält man Phenole und Acetamid.

Das unvorhergesehene Verhalten der Acetimino-aryläther-Chlorhydrate beim Erwärmen ließ Versuche, durch einfaches Erhitzen eine Umlagerung zu bewirken, aussichtslos erscheinen. Auch auf andere Weise, durch Zusatz von Chlorzink und Aluminiumchlorid konnte eine Umlagerung bei den einwertigen Phenolen nicht erreicht werden. Nur in einem Falle, beim  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von Acetimino-phenyläther-Chlorhydrat im Einschmelzrohr auf 120° wurde eine recht einheitlich aussehende, orangerote Krystallmasse beobachtet. Sie konnte leider erst mehrere Tage später aufgearbeitet werden, war aber um diese Zeit bereits in eine schwarze Masse übergegangen, aus der sich in der Hauptsache nur noch Phenol isolieren ließ.

Von zweiwertigen Phenolen wurde nur das Resorcin untersucht, und, wie schon im Jahre 1914, ein von dem des Phenols ganz abweichendes Verhalten beobachtet. Es entstand ausschließlich das Resacetophenonimid-Chlorhydrat und zwar ohne daß irgend ein Kondensationsmittel außer Chlorwasserstoff zur Anwendung gekommen wäre. Ein Acetimino-resorcylläther-Chlorhydrat ließ sich nicht nur als Zwischenstufe nicht nachweisen, sondern überhaupt nicht darstellen. Es war mithin auch in diesem Falle nicht möglich, die beabsichtigte Umlagerung durchzuführen. Vielmehr sprach die Nicht-Darstellbarkeit des Iminoäthers für einen direkten Verlauf der Kern-Synthese.

<sup>10)</sup> B. 59, 2392 [1926].

Klarheit über den Vorgang brachten weitere Versuche, die sich mit der Umsetzung der Naphthole mit Acetonitril und Chlorwasserstoff befaßten. Von den beiden Naphtholen, dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, reagierte das letztere unter ausschließlicher Bildung von Acetimino- $\beta$ -naphthyläther-Chlorhydrat. Beim  $\alpha$ -Naphthol dagegen entstanden gleichzeitig nebeneinander Acetimino- $\alpha$ -naphthyläther-Chlorhydrat (I) und *p*-Oxy-acetonaphthonimid-Chlorhydrat (II):



Hier war also der interessante Fall gegeben, daß sich sowohl Iminoäther, wie Ketimid-Chlorhydrat bildete, und wenn sich eine Verbindung in die andere umwandeln ließ, mußte sich hier der Nachweis der Umlagerung führen lassen. Die Untersuchung ergab, daß eine solche Umlagerung nicht stattfindet. Sogar der ziemlich fern liegende Einwand, in dem gewöhnlichen  $\alpha$ -Naphthol könnten zwei verschiedene Formen, wovon die eine Iminoäther, die andere Ketimid bilde, enthalten sein, ließ sich wegräumen, indem das bei Einwirkung von Acetonitril und Chlorwasserstoff auf  $\alpha$ -Naphthol entstehende Acetimino- $\alpha$ -naphthyläther-Chlorhydrat von dem gleichzeitig entstandenen *p*-Oxy-acetonaphthonimid-Chlorhydrat getrennt, zersetzt und das hierbei zurückgewonnene  $\alpha$ -Naphthol von neuem der Einwirkung von Acetonitril und Chlorwasserstoff ausgesetzt wurde. Hierbei entstand abermals ein Gemisch von Iminoäther- und Ketimid-Chlorhydrat, und das Reaktionsbild war genau dasselbe wie mit dem gewöhnlichen  $\alpha$ -Naphthol. Weitere Versuche zeigten, daß das Acetimino- $\alpha$ -naphthyläther-Chlorhydrat auch bei erneuter Einwirkung von Acetonitril und Chlorwasserstoff selbst bei Zuhilfenahme von Chlorzink oder Aluminiumchlorid den Acylimid-Rest in den Kern nicht aufnimmt und weiter, daß anderseits das *p*-Oxy-acetonaphthonimid-Chlorhydrat nicht imstande ist, bei nachträglicher Einwirkung von Acetonitril und Chlorwasserstoff einen Iminoäther zu bilden, wozu es an sich im Hinblick auf seine freie Hydroxylgruppe befähigt sein sollte.

Von den untersuchten einwertigen Phenolen erwies sich somit das  $\alpha$ -Naphthol einer Übertragung der Gattermannschen Synthese auf Acetonitril zugänglich, ohne sogar eines anderen Kondensationsmittels zu bedürfen als des Chlorwasserstoffs. Auch mit Chlor-acetonitril und Chlorwasserstoff reagiert das  $\alpha$ -Naphthol, und zwar konnte hier Ketimid-Chlorhydrat, bisher aber kein Chlor-acetimino- $\alpha$ -naphtholäther gewonnen werden, Analoge Kern-Synthesen dürften auch mit höheren Nitrilen durchzuführen sein, worüber weitere Versuche gemacht werden.

Die beim  $\alpha$ -Naphthol gewonnenen Ergebnisse geben einen guten Einblick in die Vorgänge. Es vollziehen sich gleichzeitig zwei Reaktionen, eine unter Einwirkung von Nitril und Chlorwasserstoff auf die Hydroxylgruppe, eine unter Einwirkung auf das *para*-Wasserstoffatom. Beide Reaktionen

schließen sich gegenseitig aus, derart, daß durch die Umsetzung mit dem Hydroxyl der Eintritt des Radikals in den Kern, durch die Kern-Substitution die Reaktion mit dem Hydroxyl verhindert wird. Es liegt also auch nicht so, daß etwa eine Beschlagnahme des Hydroxyls durch die Acetiminogruppe die Reaktion von Nitril und Chlorwasserstoff mit dem Kern begünstigt. Im Gegenteil, sie schließt diese aus. Ähnlich scheint sogar der Ersatz des Hydroxyl-Wasserstoffs durch Methyl zu wirken. Denn während, wie oben erwähnt, aus  $\alpha$ -Naphthol und Chlor-acetonitril bisher ausschließlich kern-synthetisches Produkt, nämlich  $\omega$ -Chlor-*p*-oxy-acetonaphthonimid-Chlorhydrat gewonnen wurde, entstand aus  $\alpha$ -Naphthol-methyläther und Chlor-acetonitril mit Chlorwasserstoff keine Spur eines Ketimid-Chlorhydrates. Der  $\alpha$ -Naphthol-äther wurde unverändert zurückerhalten, während das Chlor-acetonitril in das Imid der Chlor-essigsäure übergegangen war.

Ohne weiteren Versuchen vorgreifen zu wollen, glaube ich doch, aus den gemachten Beobachtungen den Schluß bereits ziehen zu dürfen, daß es sich bei der Gattermannschen Oxy-aldehyd-Synthese ebenso wie bei ihrer Übertragung auf höhere Nitrile ausschließlich um direkte Kern-Substitutionen handelt. Während bei der Gattermannschen Synthese die Phenol-äther weit glatter reagierten als die freien Phenole, zeigte das Verhalten des  $\alpha$ -Naphthol-methyläthers gegenüber Aceto- und Chlor-acetonitril und HCl, daß bei Ersatz der Blausäure durch andere Nitrile und Ausschluß von Zink- bzw. Aluminiumchlorid eine mit dem freien Phenol gelingende Reaktion bei seinem Äther ausbleiben kann. Hier dürften verschiedene Fragen zu beantworten sein, die in der nächsten Mitteilung zur Sprache kommen.

Inzwischen haben wir mit Hilfe von Zinkchlorid die Äther des  $\alpha$ -Naphthols bereits mit 95-proz., Anisol, Phenetol-, *o*-, *m*- und *p*-Kreysläther mit 64, 80, 86, 65 und 10-proz. Ausbeute in Ketimid-Chlorhydrate bzw. die entsprechenden Ketone verwandeln können, worüber demnächst Mitteilung erfolgt.

### Beschreibung der Versuche.

(Mit G. Blaese.)

Einwirkung von Phenol und Chlorwasserstoff auf Acetonitril:  
Acetimino-phenyläther-Chlorhydrat,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3) : NH$ , HCl.

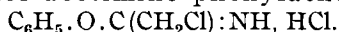
Man leitet in eine Lösung von 4.7 g Phenol und 2 g Acetonitril unter Eiskühlung trocknen Chlorwasserstoff, wobei sich die Lösung allmählich rosa bis dunkelrot färbt. Die gesättigte Lösung wird noch 2 bis 3 Tage, am besten im Eisschrank, stehen gelassen. Nach dieser Zeit gießt man das dicke, zähflüssige Öl in viel absol. Äther ein. Beim Umrühren und Reiben mit einem Glasstab erstarrt es krystallinisch; es wird abgesaugt und mit viel absol. Äther gewaschen, wobei der Niederschlag zum Schutze gegen die Luft-Feuchtigkeit am besten immer mit Äther bedeckt gehalten wird. Jetzt löst man das Chlorhydrat in möglichst wenig Eisessig in der Kälte auf, filtriert und kühlt etwas ab, jedoch so, daß der Eisessig nicht erstarrt. Dann fällt man mit viel absol. Äther wieder aus, saugt ab, wäscht mit absol. Äther und trocknet im Vakuum-Exsiccator. So erhält man ein weißes, krystallinisches Pulver, daß in der Capillare bei  $160^{\circ}$  unt. Zers. schmilzt. Die Zersetzung

beginnt schon bei 145°. Das Chlorhydrat ist so hygroskopisch, daß es an der Luft innerhalb weniger Minuten zerfließt. Es löst sich in allen hydroxylhaltigen Lösungsmitteln, in den nicht hydroxylhaltigen ist es unlöslich. Bei der Zersetzung in salzsaurer Lösung entstehen Phenol, Essigsäure und Salmiak, in alkalischer Lösung Phenol und Acetamid. Die Ausbeute betrug 4.5 g = 55 % der Theorie.

0.1333 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 761 mm, 50-proz. KOH). — 0.2048 g Sbst.: 12.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung.

$C_6H_5ONCl$ . Ber. N 8.16, Cl 20.67. Gef. N 8.26, Cl 20.77.

Einwirkung von Phenol auf Chlor-acetonitril und Chlorwasserstoff: Monochlor-acetimino-phenyläther-Chlorhydrat,



Noch schneller als Acetonitril reagiert Chlor-acetonitril mit Phenol und Chlorwasserstoff. Das entstehende Iminoäther-Chlorhydrat ist noch zersetzlicher als das Acetimino-phenyläther-Chlorhydrat. 4.7 g Phenol und 3.6 g Chlor-acetonitril werden in wenig absol. Äther gelöst, mit Eis gekühlt und Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 12 Stdn. ist die ganze Lösung erstarrt. Die Krystalle werden in einer Schale fein gepulvert, mehrmals mit absol. Äther verrieben und getrocknet. Sie sind äußerst hygroskopisch. Beim Erhitzen in der Capillare beginnen sie bei 95—100° zusammenzufließen und zersetzen sich bei 110° unter Aufschäumen. Durch Eisessig und Ameisensäure werden sie sofort unter Salmiak-Abspaltung zersetzt. Verd. Mineralsäuren spalteten das Chlorhydrat unter Bildung von Monochlor-essigsäure-phenylester. Die Zersetzung verlief somit anders als beim chlor-freien Äther. Die Ausbeute betrug 7.4 g = 73 % der Theorie.

0.1386 g Sbst.: 0.195 g AgCl. —  $C_6H_5ONCl_2$ . Ber. Cl 34.42. Gef. Cl 34.8.

Einwirkung von Phenol und Chlorwasserstoff auf Dichlor-acetonitril: Dichlor-acetimino-phenyläther-Chlorhydrat,



Man leitet in eine Lösung von 4.7 g Phenol und 5.5 g Dichlor-acetonitril unter Eiskühlung Chlorwasserstoff und läßt über Nacht stehen. Dann ist der ganze Kolbeninhalt erstarrt. Er wird ebenso, wie bei dem Monochlor-Derivat beschrieben, behandelt. Nur muß man dabei noch vorsichtiger sein, da das Salz noch weit hygroskopischer ist. Es bildet weiße Krystalle, die sich beim Erhitzen zwischen 80° und 90° zersetzen, ohne zu schmelzen. Verd. Salzsäure verwandelt es in Salmiak und Dichlor-essigsäure-phenylester. Eisessig und Ameisensäure zersetzten ebenfalls. Durch Umkrystallisieren oder Umfällen konnte es nicht gereinigt werden, weshalb der Chlor-Gehalt etwas zu niedrig gefunden wurde. Die Ausbeute betrug 8.4 g = 70 % der Theorie.

0.1092 g Sbst.: 0.192 g AgCl. —  $C_6H_5ONCl_2$ . Ber. Cl 44.23. Gef. Cl 43.63.

Einwirkung von Phenol und Chlorwasserstoff auf Trichlor-acetonitril: Trichlor-acetimino-phenyläther-Chlorhydrat,



Noch schneller als das Mono- und Dichlor-acetonitril reagiert das Trichlor-acetonitril und bildet ein Produkt, das noch erheblich zersetzlicher ist, als die beiden chlor-ärmeren Iminoäther-Salze. 2.4 g Phenol und 3.6 g Trichlor-acetonitril werden in wenig absol. Äther gelöst und in die Lösung

trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. ist der ganze Kolbeninhalt erstarrt. Die Krystalle sind derart hygroskopisch, daß ihre Isolierung erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Sie werden im Kolben mehrmals mit verschiedenen Mengen Petroläther kräftig durchgeschüttelt, dann der Petroläther abgossen, die Krystalle im Kolben an der Wasserstrahl-Pumpe trocken gesaugt und sofort eingeschmolzen. Gewöhnlicher Äther läßt sich bei der Reinigung nicht verwenden, weil er Chlorwasserstoff mitreißt, so daß das Chlorhydrat unter Zersetzung in Lösung geht. Verd. Salzsäure zersetzt es sofort in Salmiak und Trichlor-essigsäure-phenylester. Die Ausbeute betrug 5 g = 74 % der Theorie.

0.1621 g Subst.: 6.6 ccm N 17°, (765 mm, 50-proz. KOH).  
 $C_8H_7ONCl_4$ . Ber. N 5.09. Gef. N 4.8.

Die chlor-substituierten Acetonitrile sind nach Steinkopf<sup>11)</sup> durch Destillation der entsprechenden Amide mit Phosphorpenoxyd dargestellt.

Einwirkung von Phenol und Chlorwasserstoff auf Benzonitril:  
 Benzimino-phenyläther-Chlorhydrat,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C(C_6H_5) : NH, HCl$ .

Wie mit Alkohol, so reagiert das Benzonitril auch mit dem Phenol bedeutend schwerfälliger als die meisten anderen Nitrile. 9.4 g Phenol werden in 10.3 g Benzonitril gelöst und unter Eis-Kühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 5 Tagen wird das dickflüssige, stark chlorwasserstoff-haltige Öl in viel absol. Äther gegossen und zwar portionsweise, immer wenn die vorhergehende Menge durch Reiben mit einem Glasstab zum Erstarren gebracht worden ist. Das Chlorhydrat wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und auf die bereits beschriebene Weise mit Eisessig gereinigt. Es stellt dann ein weißes Krystallpulver vor, das beim Erwärmen in der Capillare bei 180° unt. Zers. schmilzt. Es ist weniger hygroskopisch als das Acetimino-phenyläther-Chlorhydrat und auch als das im Folgenden beschriebene Phenyl-acetimino-phenyläther-Chlorhydrat. Die Ausbeute betrug 17.8 g = 60 % der Theorie.

0.2297 g Subst. verbr. 9.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung.  
 $C_{13}H_{12}ONCl$ . Ber. Cl 15.18. Gef. Cl 15.13.

Einwirkung von Phenol und Chlorwasserstoff auf Benzylcyanid:  
 Phenyl-acetimino-phenyläther-Chlorhydrat,  
 $C_6H_5O \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5) : NH, HCl$ .

9.4 g Phenol werden in 11.7 g Benzylcyanid gelöst und in die Lösung unter Eiskühlung Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei allmählich Rosafärbung auftritt. Nach 3 Tagen fällt man mit viel absol. Äther, saugt ab, wäscht mit Äther und reinigt den Niederschlag in der üblichen Weise mit Eisessig. Da das Chlorhydrat ans der Eisessig-Lösung schwer ausfällt, braucht man eine bedeutend größere Menge Äther als etwa beim Acetimino-phenyläther-Chlorhydrat. Man erhält ein rosa gefärbtes Krystallpulver, das in der Capillare bei 155° unt. Zers. schmilzt und äußerst hygroskopisch ist. Bei der Zersetzung mit Wasser erhält man Salmiak, Phenyl-essigsäure-phenylester, Phenyl-acetamid und Phenol. Die Ausbeute betrug 9.8 g = 42 % der Theorie.

0.1600 g Subst. verbr. 6.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung.  
 $C_{14}H_{14}ONCl$ . Ber. Cl 14.32. Gef. Cl 14.55.

<sup>11)</sup> Steinkopf, B. 41, 254 [1908].



Einwirkung von  $\beta$ -Naphthol und Chlorwasserstoff auf Acetonitril: Acetimino- $\beta$ -naphthyläther-Chlorhydrat,  
 $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 : NH, HCl$ .

7.2 g  $\beta$ -Naphthol und 2 g Acetonitril werden in wenig absol. Äther gelöst und in die Lösung unter Eiskühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 3-tägigem Stehen gibt man zu der salzsauren ätherischen Lösung des Chlorhydrats 20 ccm Chloroform, kühlt gut ab und fällt das Chlorhydrat mit viel absol. Äther aus. Ohne Zusatz von Chloroform fällt es ölig aus und wird nicht krystallinisch. Die Reinigung geschieht auf die übliche Weise mit Eisessig. Man erhält weiße Krystalle, die sich in der Capillare bei 200° langsam zersetzen. Die Ausbeute betrug 5 g = 45% der Theorie.

0.2410 g Sbst. verbr. 11.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat-Lösung.  
 $C_{12}H_{12}ONCl$ . Ber. Cl 16.01. Gef. Cl 16.18.

Einwirkung von  $\beta$ -Naphthol und Chlorwasserstoff auf Chloracetonitril: Chloracetimino- $\beta$ -naphthyläther-Chlorhydrat,  
 $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C(CH_2Cl) : NH, HCl$ .

3.6 g  $\beta$ -Naphthol und 1.9 g Chloracetonitril werden in wenig absol. Äther gelöst und unter Eiskühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 12 Stdn. haben sich am Boden in reichlicher Menge gelbe Krystalle abgesetzt. Diese werden zur Reinigung fein gepulvert und dann erst mit kaltem Eisessig, darauf mehrmals mit absol. Äther verrieben und gewaschen und nach der Dekantation im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Die so gewonnene gelbe Substanz ist in kaltem Eisessig unlöslich, in warmem unter Zersetzung löslich. Beim Kochen mit Wasser entstehen Salmiak,  $\beta$ -Naphthol und Chlor-essigsäure. Die Ausbeute betrug 3.3 g = 52% der Theorie.

0.1905 g Sbst.: 0.2158 g AgCl. —  $C_{12}H_{11}ONCl_2$ . Ber. Cl 27.73. Gef. Cl 28.02.

#### Chlor-essigsäure- $\beta$ -naphthylester.

Diesen in der Literatur noch nicht erwähnten Ester erhält man aus dem eben beschriebenen Chlorhydrat, indem man dieses durch Erwärmen mit Eisessig löst und die heiße Lösung so lange mit Wasser versetzt, bis ein weißes Krystallpulver ausfällt. Dieses löst man zur Reinigung in Benzol, fällt mit Petroläther wieder aus, saugt ab und trocknet. So erhält man weiße Krystalle, die in der Capillare bei 97° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, in verd. kalter Natronlauge und in Petroläther, löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Kocht man mit Natronlauge, so geht der Ester in Lösung und scheidet beim Ansäuern  $\beta$ -Naphthol aus.

0.1600 g Sbst.: 0.103 g AgCl. —  $C_{12}H_9O_2Cl$ . Ber. Cl 16.08. Gef. Cl 15.95.

#### Eigenschaften der Aryliminoäther-Chlorhydrate.

Die Aryliminoäther-Chlorhydrate unterscheiden sich von den aliphatischen Vertretern durch ihre weit größere Zersetzlichkeit. Versuche, die freien Aryliminoäther darzustellen, hatten bis jetzt in keinem Falle Erfolg. Es findet dabei ein augenblicklicher Zerfall statt, und zwar sowohl in salzsaurer wie in alkalischer, wässriger Lösung. In saurer Lösung wird zunächst der Stickstoff als Salmiak herausgerissen und ein Arylester erzeugt, der unter diesen Bedingungen teilweise oder völlig hydrolysiert wird. Wässrige Alkalien reißen nicht nur die Salzsäure an sich, sondern zersetzen in Phenol und Nitril unter gleichzeitiger Umwandlung des letzteren in Acylamid. Die Unbeständigkeit der freien Iminoäther hinderte bisher ihre Charakterisierung durch Überführung in Hydroximsäure-ester, ein Verfahren,

das uns für die Charakterisierung von C:NH-Gruppen in sehr vielen Fällen ausgezeichnete Dienste leistete. Nachdem wir in letzter Zeit eine Methode ausgearbeitet haben, die Überführung der NH- in die N.OH-Gruppe bei Abwesenheit von Wasser in Pyridin-Lösung zu bewirken, wird sich vielleicht auch die Darstellung der Arylhydroximsäure-ester durchführen lassen. Versuche darüber sind beabsichtigt.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Resorcin und Acetonitril:  
Resacetophenon-imid-Chlorhydrat,  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3):\text{NH}$ , HCl.

Eine Umsetzung von Resorcin mit Acetonitril und Chlorwasserstoff unter Zusatz von Zinkchlorid ist von Hoesch beschrieben worden. Wie in der Einleitung angegeben, ist ein solcher Versuch, jedoch ohne Zusatz von Chlorzink, von Houben ausgeführt worden. Auch in dem nachstehend beschriebenen Versuch haben wir auf die Verwendung von Chlorzink verzichtet. Es beschleunigt zwar die Reaktion etwas, stört aber die Aufarbeitung dadurch, daß es sehr schwer von dem entstehenden Ketimid-Chlorhydrat zu trennen ist, ohne daß letzteres zersetzt wird. Der Zusatz von Kondensationsmitteln wurde jedoch vor allem deshalb vermieden, weil zunächst das Chlorhydrat des Acetimino-resorcyläthers dargestellt und dieses dann umgelagert werden sollte. Es ergab sich aber, daß auch unter diesen Umständen ein Iminoäther nicht entstand und der Chlorwasserstoff bzw. dessen Überschuß bereits die Kern-Synthese herbeiführte.

11 g Resorcin und 4 g Acetonitril werden in möglichst wenig absol. Äther gelöst und unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 12 Stdn. hat sich die Lösung intensiv rot gefärbt und eine reichliche Menge rot-gelber Krystalle abgeschieden. Diese werden abfiltriert, aus viel Eisessig umkrystallisiert, abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Dabei nehmen sie eine schwach grüne Färbung an. Man erhält schöne Nadeln, die in der Capillare bei  $228^\circ$  unt. Zers. und Schwarzfärbung schmelzen. Sie sind in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln löslich, in nicht-hydroxylhaltigen unlöslich. Man kann sie durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther ebenfalls reinigen. An der Luft ziehen sie kein Wasser an und sind in wäßriger Lösung eine ganze Zeit haltbar. In verd. Salzsäure ist das Chlorhydrat fast unlöslich, während es von konz. Salzsäure zersetzt wird.

0.172 g Sbst.: 9.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung. — 0.2614 g Sbst.: 16.7 ccm N ( $17^\circ$ , 741 mm, 50-proz. KOH).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$ . Ber. Cl 18.91, N 7.47. Gef. Cl 18.76, N 7.31.

Resacetophenon-imid,  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3):\text{NH}$ .

Aus dem Chlorhydrat läßt sich das freie Ketimid unschwer in reinem Zustande darstellen. Man löst das aus Eisessig umkrystallisierte Salz in möglichst wenig Wasser in der Kälte und setzt, ehe Zersetzung eintritt, Bisulfitleuge zu, worauf das Ketimid sofort in rein weißer Farbe ausfällt, vorausgesetzt, daß jede Erwärmung wieder vermieden wird. Man kühlt deshalb am besten mit Eis. Auch mit Ammoniumcarbonat-Lösung läßt sich das Ketimid ausfällen. Es kommt aber dann als gelbes Krystallpulver heraus. Resacetophenonimid färbt sich in der Capillare oberhalb  $200^\circ$  schwarz und zersetzt sich bei  $239^\circ$  unter heftigem Aufschäumen. Es reagiert stark basisch, löst sich weder in Wasser, noch in Alkohol oder Äther und geht mit Hydroxylamin-Chlorhydrat in Resacetophenon-oxim vom Schmp.  $369^\circ$  über. Mit verd.

Salzsäure geht es in Lösung, um nach kurzer Zeit das Chlorhydrat auszuscheiden. Arbeitet man jedoch mit konz. Salzsäure, so fällt nach anfänglicher Lösung Resacetophenon.

0.2011 g Sbst.: 15.4 ccm N (16°, 748 mm, 50-proz. KOH).  
 $C_8H_9O_2N$ . Ber. N 9.27. Gef. N 8.88.

Der gefundene Wert bleibt fast 0.4 % unter dem der Theorie, was auf die besondere Unbeständigkeit der Ketimide, von welchen nur wenige in freiem Zustande haltbar sind, zurückzuführen ist.

Di-resacetophenon-imid-Sulfat,  $[(HO)_2C_6H_3.C(CH_3):NH]_2, SO_4H_2$ .

Eine Lösung des Ketimid-Chlorhydrats in Wasser wird mit einer konz. wäßrigen Ammoniumsulfat-Lösung versetzt. Das neutrale schwefelsaure Salz fällt dabei als weißer Niederschlag aus. Man filtriert ab, wäscht mit Alkohol und Äther und trocknet.

0.2336 g Sbst.: 0.1448 g  $SO_4Ba$ . —  $C_{18}H_{20}O_8N_2S$ . Ber. S 8.01. Gef. S 7.54.

Das saure schwefelsaure Salz hätte 12.87 % Schwefel enthalten müssen. Der Umstand, daß in den neutralen Sulfaten solcher Basen zwei organische Reste an die Schwefelsäure gebunden sind, bewirkt gegenüber den Chlorhydraten sehr merkbare Löslichkeitsunterschiede, die sich wie im vorliegenden Falle zur Abscheidung der Basen gut verwerten lassen. Denn das Sulfat ist ungemein viel schwerer löslich in Wasser als das Chlorhydrat.

Versuche, Aryliminoäther-Chlorhydrate in Oxaryl-alkyl-ketimid-Chlorhydrate umzulagern.

Diese Versuche sind bisher bei den Abkömmlingen der einwertigen Phenole ohne jeden Erfolg geblieben; z. B. ließ sich Acetimino-phenyläther-Chlorhydrat auf keine Weise in Oxy-acetophenon-imid-Chlorhydrat umlagern, weder mit Zinkchlorid noch mit Aluminiumchlorid und durch Erhitzen im geschlossenen Rohr. Es entstand zwar in einem Falle beim Erhitzen im Einschmelzrohr für sich auf 120° eine recht einheitlich aussehende, orange-rote Krystallmasse. Bei der Aufarbeitung konnten aber nur Zersetzungsprodukte, in der Hauptsache Phenol, aufgefunden werden. Noch augenfälliger zersetzten sich die anderen untersuchten Aryliminoäther-Salze sowohl beim Erhitzen für sich wie mit Chlorzink und Aluminiumchlorid. Bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Naphthol-methyläther mit Chlor-acetonitril und Chlorwasserstoff ohne Chlorzink entstand als einziges faßbares Umsetzungsprodukt Chloracetimidchlorid bzw. beim Erwärmen mit Eisessig daraus das Imid der Chlor-essigsäure,  $(Cl.CH_2.CO)_2NH$ , das von König<sup>12)</sup>, sowie von Tröger und Lüning<sup>13)</sup> aus Chlor-acetonitril und Salzsäure dargestellt worden ist. Die genannten Autoren stehen insofern im Gegensatz zueinander, als König behauptete, das Imid reize die Schleimhäute, während die beiden anderen Autoren dies bezweifeln. Wir können aber die Angabe von König bestätigen, denn nur ein kurzes Riechen an dem Präparat ruft heftiges Niesen hervor.

Ganz anders ist das Ergebnis, wenn man statt Phenol  $\alpha$ -Naphthol auf Acetonitril und Chlorwasserstoff einwirken läßt. Es vollzieht sich mit Leichtigkeit eine Kern-Synthese. Daneben entsteht der Acetimino- $\alpha$ -naphthyl-äther.

Einwirkung von Acetonitril und Chlorwasserstoff auf  $\alpha$ -Naphthol: Ketimid-Chlorhydrat des *p*-Oxy-acetonaphthons,  $(HO)^4.C_{10}H_6.C(CH_3):NH, HCl$ <sup>1)</sup>, und Acetimino- $\alpha$ -naphthyläther-Chlorhydrat,  $C_{10}H_7.O.C(CH_3):NH, HCl$ .

14.4 g  $\alpha$ -Naphthol und 4.1 g Acetonitril werden in absol. Äther gelöst und in die Lösung unter Eiskühlung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 12 Stdn. hat sich die Lösung tief dunkelgrün gefärbt, und am Boden hat sich das Ketimid-Chlorhydrat in schönen, kleinen, grünen Nadeln

<sup>12)</sup> C. 1904, I 439.

<sup>13)</sup> C. 1904, II 510.

abgesetzt. Nach 3–4 Tagen ist die Ausscheidung desselben vollständig geworden. Von den Krystallen wird die überstehende grüne Lösung abgegossen und diese in einem mit einem Chlorcalcium-Rohr verschlossenen Rundkolben stehen gelassen. Das Ketimid-Chlorhydrat wird zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisiert, abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Es bildet schöne, kleine, grüne Nadeln, die sich langsam oberhalb 200° zersetzen und unter Schwarzfärbung bei 251° schmelzen. Das Chlorhydrat ist an der Luft gut haltbar und nicht hygroskopisch. Mit Soda-Lösung entsteht das freie Ketimid, ein basischer, in Wasser, Alkohol und Äther unlöslicher Körper.

0.185 g Sbst.: 8.3 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung. — C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ONCl. Ber. Cl 16.01. Gef. Cl 15.91.

Aus der grügefärbten Mutterlauge des Ketimid-Chlorhydrates krystallisiert innerhalb 6–8 Wochen das Acetimino- $\alpha$ -naphthyläther-Chlorhydrat in großen, blaßgrünen, bis zu 0.16 g schweren Krystallen aus. Diese sind von den Krystallen des Ketimid-Chlorhydrates derartig verschieden, daß man sie durch mechanisches Auseinanderlesen am besten trennen kann, wenn man das Ketimid-Chlorhydrat nicht, wie in diesem Versuche, schon vorher abfiltriert hatte. Das Iminoäther-Chlorhydrat wird zur Reinigung fein gepulvert, unter Erwärmen in Eisessig aufgelöst, die Lösung filtriert und dann gut abgekühlt. Nachdem das Chlorhydrat mit absol. Äther wieder ausgefällt ist, wird es abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Weiße, äußerst hygroskopische Krystalle, die sich oberhalb 200° allmählich zersetzen. Mit Wasser wird das Chlorhydrat in  $\alpha$ -Naphthylacetat und Salmiak gespalten.

0.1412 g Sbst.: 6.3 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung. — C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ONCl. Ber. Cl 16.01. Gef. Cl 15.82.

*p*-Oxy-acetonaphthon, (HO)<sup>4</sup>.C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>.(CO.CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>.

Das Ketimid-Chlorhydrat wird solange mit Wasser verkocht, bis nach anfänglicher Lösung ein weißer Körper, das *p*-Oxy-acetonaphthon, ausfällt. Dieses wird abfiltriert, auf Ton getrocknet, aus Benzol umkrystallisiert und mit Petroläther gewaschen. Schmp. 198° (Cap.). Das Keton ist identisch mit dem von Witt und Braun<sup>14)</sup> durch Verseifen seines Methyläthers mit Aluminiumchlorid erhaltenen.

0.1664 g Sbst.: 0.4707 g CO<sub>2</sub>, 0.0822 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77.42, H 5.38. Gef. C 77.14, H 5.38.

Durch diese Zersetzung ist auch die Konstitution des Ketimid-Chlorhydrates bewiesen.

1. Durch Umfällen aus Eisessig gereinigtes Iminoäther-Chlorhydrat wurde mit absol. Äther übergossen und das Ganze unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Das Chlorhydrat löst sich dabei allmählich auf, die Lösung bleibt aber vollkommen farblos; die für das Ketimid-Chlorhydrat charakteristische Grünfärbung tritt nicht auf. Der Kolben wurde darauf vom Salzsäure-Entwickler abgenommen und mit einem Chlorcalcium-Rohr verschlossen stehen gelassen. Nach einigen Tagen war durch die Verringerung der Salzsäure-Konzentration während des Stehens bei Zimmer-Temperatur das Iminoäther-Chlorhydrat in großen, rein weißen, unveränderten Krystallen wieder ausgefallen.

2. Zu dem Versuch 1 wurde eine Molekel Acetonitril hinzugegeben und wieder unter Eiskühlung Salzsäure eingeleitet, so daß die Versuchsanordnung jetzt folgende ist:

<sup>14)</sup> Witt und Braun, B. 47, 3222, 3228 [1914].

Acetimino- $\alpha$ -naphthyläther-Chlorhydrat + Acetonitril + Salzsäure. Auch hier tritt klare Lösung ein, aus welcher sich bei Verringerung der Salzsäure-Konzentration das Iminoäther-Chlorhydrat unverändert wieder ausscheidet. Eine Kern-Synthese hat also auch hier nicht stattgefunden.

3. Leitet man in ein Gemisch von Ketimid-Chlorhydrat, Acetonitril und Äther unter Eiskühlung Chlorwasserstoff ein, so löst sich das Chlorhydrat allmählich unter Grünfärbung der Lösung auf, fällt aber bei Verringerung der Salzsäure-Konzentration unverändert wieder aus. Auch die Hydroxylgruppe des Ketimid-Chlorhydrates ist unverändert geblieben und hat nicht mehr unter Bildung von Iminoäther-Chlorhydrat reagiert.

4. Etwas Acetimino- $\alpha$ -naphthyläther-Chlorhydrat wurde in ein Bombenrohr eingeschmolzen und zunächst 5 Stdn. in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Dabei bleibt es vollkommen unverändert. Darauf wurde es längere Zeit im Bombenofen allmählich auf 150—200° erhitzt. Die Substanz erfährt dabei keine einer Umlagerung ähnliche Veränderung, sondern schmilzt allmählich, um dann zu verharzen.

5. Acetimino- $\alpha$ -naphtholäther-Chlorhydrat wurde mit Natronlauge verkocht und dann die Lösung angesäuert. Das ausgefallene  $\alpha$ -Naphthol wurde abfiltriert, getrocknet und aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Das so regenerierte  $\alpha$ -Naphthol wurde mit der äquivalenten Menge Acetonitril in absol. Äther gelöst und in die Lösung Chlorwasserstoff eingeleitet. Unter Grünfärbung der Lösung entstand wiederum zunächst Ketimid-Chlorhydrat — dieses wurde durch seine Zersetzung in *p*-Oxy-acetonaphthon nachgewiesen —, und nach einigen Wochen hatten sich auch einige Krystalle von Acetimino- $\alpha$ -naphthyläther-Chlorhydrat abgeschieden, die durch ihren Zerfall in  $\alpha$ -Naphthol und Salmiak identifiziert wurden.

Einwirkung von Chlor-acetonitril und Chlorwasserstoff auf  $\alpha$ -Naphthol: Ketimid-Chlorhydrat des *p*-Oxy- $\omega$ -chlor-acetonaphthons,  $(\text{HO})^4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot [\text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{Cl}) : \text{NH}, \text{HCl}]^1$ .

7.2 g Naphthol und 3.8 g Chlor-acetonitril werden in wenig absol. Äther gelöst und in die Lösung unter Eiskühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 12 Stdn. ist der Boden des Kolbens mit einer dicken Kruste gelber Krystalle bedeckt. Diese werden fein gepulvert und mehrere Male erst mit Eisessig und dann mit absol. Äther verrieben. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen ist das Chlorhydrat analysenrein. Es verhält sich vollkommen analog den anderen Ketimid-Chlorhydraten.

0.1774 g Sbst.: 0.2008 g AgCl. —  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ONCl}_2$ . Ber. Cl 27.73. Gef. Cl 28.00.

*p*-Oxy- $\omega$ -chlor-acetonaphthon,  $(\text{HO})^4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot (\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl})^1$ .

Das Ketimid-Chlorhydrat des Ketons wird unter heftigem Kochen in so wenig Eisessig wie möglich aufgelöst und dann so lange Wasser hinzugefügt, bis kein Keton mehr ausfällt. Dieses wird abfiltriert und auf Ton getrocknet. Darauf krystallisiert man aus Benzol um, nutschts ab, wäscht mit Petroläther nach und trocknet im Vakuum-Exsiccator. Es ist unlöslich in Säuren, heißem Wasser und Petroläther, löslich in Alkohol und Äther, Natronlauge und heißem Benzol. Das Keton schmilzt bei 185°, also 13° niedriger als das chlor-freie *p*-Oxy-acetonaphthon.

0.1664 g Sbst.: 0.1068 g AgCl. —  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 16.08. Gef. Cl 16.07.

Versuch mit  $\alpha$ -Naphthol-methyläther.

3.5 g  $\alpha$ -Naphthol-methyläther und 1.4 g Chlor-acetonitril wurden in wenig absol. Äther gelöst und in die Lösung unter Eiskühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 12 Stdn. war der Boden des Rundkolbens mit einer dicken Kruste gelber Krystalle

bedeckt. Diese sind jedoch Chlor-acetimidchlorid und kein Ketimid-Chlorhydrat. Sie wurden aus Eisessig umkrystallisiert, abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet: hierbei gehen sie in das Imid der Chlor-essigsäure,  $\text{NH}(\text{CO}.\text{CH}_2.\text{Cl})_2$ , über. Dieses bildet weiße Krystalle vom Schmp.  $195^\circ$ , die die Schleimhäute angreifen und zum Niesen reizen.

0.1310 g Sbst.: 0.2208 g AgCl. — 0.151 g Sbst.: 11.3 ccm N ( $17^\circ$ , 765 mm, 50-proz. KOH).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}_2$ . Ber. Cl 41.77, N 8.23. Gef. Cl 41.70, N 8.84.

#### 465. H. Huber, L. Kirschfeld und A. Sieverts: Vanadin, Titan und Wasserstoff.

(Eingegangen am 27. Oktober 1926.)

Durch eine Reihe von Untersuchungen<sup>1)</sup> sind in letzter Zeit vergleichbare Zahlen über das Wasserstoff-Absorptionsvermögen der seltenen Erdmetalle, des Zirkoniums und des Thoriums bekannt geworden. Die folgende Mitteilung faßt in aller Kürze ähnliche Messungen am Vanadin und Titan zusammen, deren ausführliche Wiedergabe an anderer Stelle erfolgen soll. Die kurze Darstellung mag sich dadurch rechtfertigen, daß sie bisher unbekannte Regelmäßigkeiten an einer Reihe von Elementen erkennen läßt.

##### Vanadin und Wasserstoff.

In seiner klassischen Arbeit über das Vanadin hat H. E. Roscoe die Aufnahmefähigkeit des Elements für Wasserstoff als erster beobachtet. Beim Erhitzen und Abkühlen des Metalls in Wasserstoff entstanden metallisch aussehende Produkte, die luft-empfindlich oder pyrophor waren und bis zu 1.3% Wasserstoff enthielten<sup>2)</sup>. Später ist das Absorptionsvermögen des Metalls noch einmal von Muthmann und seinen Mitarbeitern<sup>3)</sup> untersucht worden mit dem erstaunlichen Ergebnis, daß bei andauerndem Erhitzen in strömendem Wasserstoff die Gewichtszunahme des Metalls schließlich 17% betrug, was einem Atomverhältnis V:H = 1:9 entspricht. Das Produkt war schwarz und völlig luft-beständig. Wir haben diese Versuche ebenso wenig bestätigen können, wie Prandtl und Manz<sup>4)</sup>, deren Ergebnisse uns erst nachträglich bekannt wurden.

Für die folgenden Versuche stand eine Probe Vanadinmetall aus dem Untersuchungslaboratorium der Firma Siemens & Halske, Berlin, zur Verfügung. Wir möchten dafür dem Leiter des Laboratoriums, Hrn. Prof. Dr. Gerdien, auch an dieser Stelle danken. Das harte, grobkrystallinische Metall ließ sich nur zum kleinen Teil pulvern. Die Hauptmenge wurde in Form von Bohrspänen verwendet. Bei der qualitativen Untersuchung wurden geringe Mengen Eisen (1.4%) und Aluminium und Spuren eines in Salpetersäure unlöslichen Rückstandes gefunden. Bei der Gewichts-Analyse ergab sich

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. **131**, 65 [1923], **146**, 149 [1925], **150**, 261 [1926], **153**, 289 [1926] und Z. El. Ch. **32**, 105 [1926].

<sup>2)</sup> Ann. Suppl. **7**, 70 [1870], **8**, 95 [1872].

<sup>3)</sup> Muthmann, Weiß und Riedelbauch, A. **355**, 85 [1907].

<sup>4)</sup> Z. a. Ch. **79**, 216 [1913].