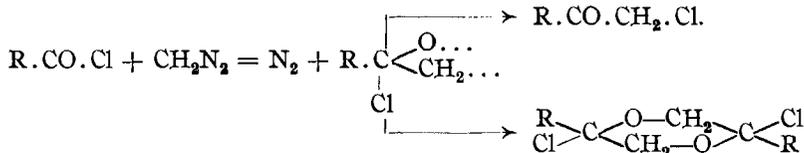


181. R. T. Dale und M. Nierenstein: Über die Einwirkung von Diazo-methan auf aromatische Acylchloride, IV.¹⁾: Die Reaktionsprodukte der drei Nitro-benzoylchloride.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bristol.]

(Eingegangen am 8. März 1927.)

Bei der Einwirkung von Diazo-methan auf aromatische Acylchloride entstehen in wechselnder Menge die betreffenden ω -Chlor-acetophenone²⁾ und Dichlor-dioxane, wobei sich folgender Reaktionsverlauf³⁾ abzuspielen scheint:



Beim Übertragen der Reaktion auf die drei Nitro-benzoylchloride fanden wir, daß die *meta*- und *para*-Verbindung sich normal verhielten, es entstanden nämlich hauptsächlich die betreffenden ω -Chlor-acetophenone. Das *ortho*-Nitro-benzoylchlorid gab dagegen eine schön krystallisierende Verbindung, die sich weder als ein Derivat des ω -Chlor-acetophenons, noch des Dichlor-dioxans identifizieren ließ. Erst durch die vor kurzem erschienenen Erfahrungen von Arndt und Partale⁴⁾ bei der Einwirkung von Diazo-methan auf *ortho*-Nitro-benzaldehyd, nach welchen bei der Schlotterbeckschen Reaktion⁵⁾ 2-Nitro-acetophenon entstehen sollte, wird unser Reaktionsprodukt aus *ortho*-Nitro-benzoylchlorid aufgeklärt. Es handelt sich hier wahrscheinlich um ein Chlorderivat des Nitraldins dieser Forscher, da es ebenso wie dieses Formaldehyd abspaltet, was bei unserer Substanz erst nach dem Erscheinen der Arbeit der HHrn. Arndt und Partale festgestellt wurde.

Da Arndt und Partale für das Nitraldin zwar verschiedene Formulierungsmöglichkeiten diskutiert, aber noch keine bestimmte Formel aufgestellt haben, so wollen wir auf eine solche für das Chlor-nitraldin ebenfalls verzichten; sie wird sich aus der des Nitraldins von selbst ergeben, zumal Arndt und Partale inzwischen die Einwirkung von Diazo-methan auf *ortho*-Nitro-benzoylchlorid ebenfalls untersucht haben und diese Frage weiter bearbeiten.

¹⁾ Clibbens und Nierenstein, Journ. chem. Soc. London **107**, 1491 [1915]; Nierenstein, Wong und Warr, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2554 [1924]; Lewis, Nierenstein und Rich, *ibid.*, **47**, 1728 [1925].

²⁾ vergl. auch Staudinger und Mächling, B. **49**, 1973 [1916]; Nierenstein, Journ. chem. Soc. London **117**, 1153 [1920]; Kahil und Nierenstein, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2557 [1924].

³⁾ Zum Mechanismus der Reaktion vergl.: Staudinger, Hely. chim. Acta **5**, 92 [1922]; Oliveri-Mandalà, Gazz. chim. Ital. **52**, II 104 [1922]; Lewis, Nierenstein und Rich, *l. c.*, S. 1730.

⁴⁾ Arndt und Partale, B. **60**, 446 [1927].

⁵⁾ Schlotterbeck, B. **40**, 479 [1907].

Beschreibung der Versuche.

Bei der Darstellung der unten beschriebenen Verbindungen haben wir uns an die Arbeitsmethode von Lewis, Nierenstein und Rich gehalten. Bei der dort angegebenen Extraktion im Soxhlet-Apparat erhielten wir die beiden ω -Chlor-acetophenone in der Ligroin-Fraktion, während das Chlor-nitraldin sich auf die Ligroin- (ungefähr 8%) und Benzol-Fraktion (Hauptmenge) verteilte.

Chlor-nitraldin (?).

Große, schwach gelb gefärbte Schuppen aus Benzol, Chloroform und Benzol-Alkohol (2:1). Schmp. 67°. Ausbeute: 87% (Mittel aus 4 Darstellungen). Das Chlor-nitraldin löst sich leicht in Alkohol und Äthylacetat, schwerer in Ligroin; in Äther ist es fast unlöslich.

0.0895 g Sbst.: 0.1594 g CO₂, 0.0252 g H₂O. -- 0.1787 g Sbst.: 11.9 ccm N (24°, 742 mm). -- 0.2077, 0.2245 g Sbst.: 0.1456, 0.1607 g AgCl.

C₈H₆O₃NCl. Ber. C 48.12, H 3.01, N 7.08, Cl 17.78.

Gef. „ 48.59, „ 3.19, „ 7.19, „ 17.29, 17.74.

Zwei Versuche nach Arndt und Partale, bei welchen je 1 g Chlor-nitraldin zur Verwendung kam, gaben Formaldehyd, der als das Nitrophenyl-hydrizon (Schmp. und Misch-Schmp. 181.5°) identifiziert wurde. Mit Silbernitrat ließ sich Salzsäure nachweisen.

ω -Chlor-3-nitro-acetophenon.

Dicke, braune Säulen aus Alkohol und Alkohol-Benzol (2:3). Schmp. 97°. Ausbeute: 74%. Die dunkel gefärbte, braune, alkohol. Lösung hat einen ausgesprochenen Stich ins Grüne. Beim Zerreiben auf Glas schimmert die Substanz stark grün. In allen organischen Lösungsmitteln teilweise oder ganz löslich. Hat den stechenden Geruch des ω -Chlor-acetophenons.

0.1200 g Sbst.: 7.3 ccm N (23°, 770 mm). — C₈H₆O₃NCl. Ber. N 7.19. Gef. N 7.12.

Beim Verkochen der alkohol. Lösung mit Natriumacetat entsteht glatt das ω -Acetoxy-3-nitro-acetophenon, das aus Alkohol in kleinen, braun gefärbten Nadeln krystallisiert. Schmp. 119°.

0.1195, 0.1804 g Sbst.: 7.3 ccm N (28°, 763 mm), 10.2 ccm N (22°, 727 mm).

C₁₀H₈O₅N. Ber. N 6.33. Gef. N 6.69, 6.27.

ω -Chlor-4-nitro-acetophenon.

Kleine, braune Nadeln aus Alkohol und Alkohol-Benzol (2:3). Schmp. 107°. Ausbeute: 62%. Die alkohol. Lösung hat einen Stich ins Rote. In allen organischen Lösungsmitteln teilweise oder ganz löslich. Hat den stechenden Geruch des ω -Chlor-acetophenons.

0.1944 g Sbst.: 12.9 ccm N (16°, 738 mm). — 0.2062 g Sbst.: 0.1467 g AgCl.

C₈H₆O₃NCl. Ber. N 7.19, Cl 17.78. Gef. N 7.32, Cl 17.47.

Das ω -Acetoxy-4-nitro-acetophenon krystallisiert aus Alkohol in kleinen, dunkel gefärbten Nadeln, die bei 132° schmelzen.

0.1864 g Sbst.: 0.3663 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — 0.1966 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 769 mm).

C₁₀H₈O₅N. Ber. C 53.77, H 3.92, N 6.33. Gef. C 53.61, H 4.29, N 6.41.

Nach Vereinbarung mit Hrn. F. Arndt wird die eingehendere Bearbeitung von ihm fortgesetzt.