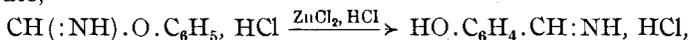


**310. J. Houben und Walter Fischer: Über die Kernkondensation von Phenolen und Phenol-äthern mit Nitrilen zu Phenol- und Phenol-äther-Ketimiden und -Ketonen, II.: Synthesen mit Anisol, *o*-Brom-anisol, Phenetol, *o*-, *m*- und *p*-Kresyläthern, Veratrol und Resorcin-äther.**

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 20. Juni 1927 von J. Houben;  
eingegangen am 8. Juli 1927.)

Die experimentelle Nachprüfung der in der vorigen Abhandlung<sup>1)</sup> von dem einen von uns erörterten Auffassung des Verlaufs der Gattermannschen Kernsynthese von Phenol-aldehyden aus Phenolen und Blausäure als einer durch Chlorzink und Chlorwasserstoff bewirkten intramolekularen Umlagerung von Formimino-phenyläther-Chlorhydraten in Aldimido-phenol-Chlorhydrate,



hatte die Existenz der Formimino-phenyläther-Hydrochloride zur Voraussetzung. Während aber zu Beginn der Untersuchung selbst die Formiminoalkyläther-Salze der Fettreihe noch ein stark bestrittenes<sup>2)</sup> und auf keinerlei analytische Daten gestütztes Dasein führten, waren von den Phenolen nicht einmal die Iminoäther der höheren Nitrile, geschweige denn die der Blausäure bekannt<sup>3)</sup>. Letztere mußten als die am schwersten rein zu gewinnenden und zu handhabenden erscheinen. Langwierigen Bemühungen des einen von uns, gemeinschaftlich mit den HHrn. Staiger, Blaesé und Pfankuch, ist es schließlich zwar gelungen, die Formiminoäther-Chlorhydrate der Fettreihe und auch einige aromatische Abkömmlinge, wie die des Benzylalkohols und Borneols, analysenrein darzustellen<sup>4)</sup>. Dagegen ließen sich gerade mit Phenolen trotz deren offensichtlich mit Blausäure und Chlorwasserstoff ganz normal verlaufenden Umsetzung keine auch nur annähernd analysenreinen Formiminoäther-Chlorhydrate gewinnen, während wir mit höhermolekularen Nitrilen, wie Aceto-, Chlor-aceto-, Trichlor-aceto- und Benzonitril, glatt zum Ziele kamen.

Letzteres ist seinerzeit einer der beiden Anlässe gewesen zu den Versuchen, die Gattermannsche Synthese von der Blausäure auf höhermolekulare Nitrile zu übertragen, und sie damit zu einer Synthese von Phenol-Ketimiden bzw. Phenol-Ketonen auszubauen. Denn die Möglichkeit dieser Übertragung war wiederum die Vorbedingung für den Versuch der intramolekularen Umlagerung von Iminoäther-Salzen aus Phenolen mit Alkylcyaniden.

Der andere Anlaß war die Erwägung, daß die an sich schon recht fruchtbare und ergiebige Gattermannsche Synthese — es sind mit ihr weit über 100 Phenol- und Phenol-äther-Aldehyde dargestellt worden — noch eine ganz andere Mannigfaltigkeit erlangen werde, wenn es gelänge, ihre Ein-

<sup>1)</sup> Houben, B. **59**, 2878 [1926].      <sup>2)</sup> vergl. z. B. U. Nef, A. **287**, 331 [1895].

<sup>3)</sup> Pinner gibt hinsichtlich der Umsetzung von Phenolen mit Nitrilen und Chlorwasserstoff nichts weiter an, als daß sie einzutreten scheint.

<sup>4)</sup> Houben und Pfankuch, B. **59**, 2392 [1926]; vergl. auch Houben, Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 21 [1923].

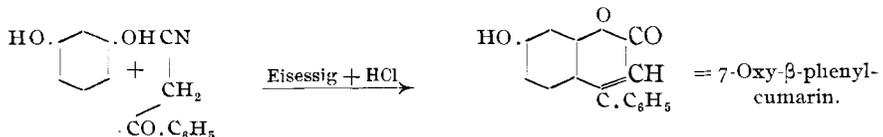
seitigkeit zu beheben, die immer nur die Einführung eines Kohlenstoffatoms bzw. ein- und derselben Aldehydgruppe erlaubt.

Die Erweiterung hatte sich zunächst beim Resorcin durchsetzen lassen<sup>5)</sup>, was aber nicht entscheidend erschien, da es sich hier um ein Diphenol handelt, das unter geeigneten Bedingungen bereits mit Acetylchlorid, Essigsäure-anhydrid, ja sogar mit Essigsäure, besonders leicht kernacyliert werden kann<sup>6)</sup>. Weiterhin gelang uns jedoch die Übertragung beim  $\alpha$ -Naphthol, und zwar zunächst auf 5 verschiedene Nitrile, nämlich das Aceto-, das Chlor- und Trichlor-aceto-, das Benzonitril und das Benzylcyanid. Hierbei aber machten wir zugleich Beobachtungen, die scharf gegen die Auffassung der Umsetzung als einer intramolekularen Umlagerung sprachen. Je mehr diese Auffassung damit zurücktrat, desto mehr trat der synthetische Ertrag der von uns durchgeführten Erweiterung der Gattermannschen Synthese um die von Phenol-Ketimiden und Phenol-Ketonen in den Vordergrund unseres Interesses und verstärkten sich unsere Bemühungen, sie auch auf einkernige Monophenole und ihre Äther anwendbar zu machen. Diese Bemühungen sind, wie aus dem Folgenden ersichtlich, ebenfalls von Erfolg gewesen, und es ist nun zum ersten Male die Übertragung der Gattermannschen Synthese auch bei Äthern einkerniger Monophenole auf verschiedene Nitrile durchgeführt.

Tabelle I zeigt die Ergebnisse, die wir in der Reihe des  $\alpha$ -Naphthols und seines Äthyläthers mit Acetonitril, Chlor- und Trichlor-acetonitril, Benzonitril und Benzylcyanid sowohl ohne wie mit Zinkchlorid erhielten.

<sup>5)</sup> Schon Minovici, B. **32**, 2206 [1899], der eine Umsetzung von Resorcin mit Benzaldehyd-cyanhydrin in Äther mittels Chlorwasserstoffs versuchte, hat eine Synthese ganz im Sinne der erweiterten Gattermannschen ausgeführt, ohne aber eine solche beabsichtigt oder den Verlauf der Umsetzung erkannt zu haben. Denn nach der von ihm mitgeteilten Behandlung des Reaktionsgemisches hat er offensichtlich mit der Bildung eines wasser-löslichen Ketimid-Chlorhydrates nicht gerechnet und deshalb das Hauptprodukt übersehen.

<sup>6)</sup> Auch die Kondensation von Resorcin mit  $\beta$ -Imino- $\beta$ -phenyl-propionitril nach E. v. Meyer, Journ. prakt. Chem. [2] **67**, 342 [1903]; C. **1903**, I 1361, deren Gang von v. Meyer verkannt wurde, konnte als Analogon der Gattermannschen Synthese betrachtet werden, solange die Angabe v. Meyers, es entstehe ein 3-Oxy-flavon, nicht widerlegt war. Sonn, B. **51**, 821 [1918]; C. **1918**, II 368, hat erst später nachgewiesen, daß kein 3-Oxy-flavon, sondern ein 7-Oxy- $\beta$ -phenyl-cumarin entsteht, und zwar durch Kondensation primär entstandenen Cyan-acetophenons mit Resorcin:



Die Reaktion fällt hiernach in die von Bistrzycki und seinen Schülern, B. **31**, 2812 [1898] usw., Stoermer und Hildebrandt, B. **44**, 1862 [1911]; C. **1911**, II 1442; Bargellini und Forli-Forti, Gazz. chim. Ital. **41**, I 747 [1911]; C. **1911**, II 1442; Sonn, l. c., Ghosh, Journ. chem. Soc. London **109**, 105 [1916]; C. **1916**, III 93 usw., mit Phenolen und Nitrilen bzw. Cyanhydrinen und 73-proz. Schwefelsäure durchgeführten Synthesen ganz anderer Art. v. Meyer hat sie in diesem Falle nur unter anderen Bedingungen, wohl mit HCl in Eisessig, durchgeführt.

Aus der Tabelle ergibt sich, daß das  $\alpha$ -Naphthol mit den fünf genannten Nitrilen zu teilweise erheblichem Betrage schon ohne Gegenwart von Zinkchlorid kernsynthetische Produkte ergibt, unter Bedingungen also, unter welchen nach den Pinner'schen Beobachtungen lediglich Iminoäther-Salze sich bilden sollten. Der Zinkchlorid-Zusatz erhöht die Ausbeuten beträchtlich, wenn auch nicht auf die mit den Naphthol-äthern erhaltlichen. Ausgenommen ist das Acetonitril, welches mit  $\alpha$ -Naphthol weit bessere Ausbeuten ergibt als mit dessen Äthyläther, und bemerkenswert, daß die  $\alpha$ -Naphthol-äther ohne Zinkchlorid keine Ausbeute ergaben.

Tabelle I.

	Ausbeute in %		Farbe	
	ohne Zinkchlorid	mit Zinkchlorid	des Reakt.-Gemischs	des Ketimid-Chlorhydrats
$\alpha$ -Naphthol:				
+ Acetonitril . . . . .	4.5	38 Keton	grün	blaugrün (farblos)
+ Chlor-acetonitril ..	15 (u. Öl)	ca. 55 „	gelb	gelb
+ 2 Mol. „	—	83 „		
+ Trichlor-acetonitril	15—20	über 50 „	tiefrot	zinnoberrot
+ Benzotrinitril . . . . .	3	18 „	rotorange	eigelb (freies Ketimid rot)
+ Benzylcyanid . . . . .	—	ca. 40 Rohketon	olivgrün	—
$\alpha$ -Naphthol-äthyläther:				
		oder mit $\text{AlCl}_3$		
+ Acetonitril . . . . .	0	2—5 Rohketon	grün	—
+ Chlor-acetonitril ..	0	86 „	eigelb	citronengelb
+ Trichlor-acetonitril	0	95 „	tiefrot	orange

Tabelle II.

	Ausbeute in %	
	ohne Zinkchlorid	mit Zinkchlorid
Phenetol + Chlor-acetonitril . . . . .	—	8.5 Keton
„ + Brom-acetonitril . . . . .	—	ca. 8 „
„ + Trichlor-acetonitril . . . . .	—	80—83 „ roh
		73—76 „ rein
„ + 2 Mol. „	—	ca. 100 „
Anisol + Trichlor-acetonitril	—	70 „
<i>o</i> -Brom-anisol + „	—	5 „
<i>o</i> -Kresyl-äthyl-äther + „	—	86 „ roh,
		79 „ rein
<i>m</i> - „ + „	—	50—70 „
<i>p</i> - „ -methyl- „ + „	—	10 „
Diphenyläther + „	—	sehr kleine Menge (als Säure nachgew.)
Methyläther-salicylsäure + „	—	Trichloracetyl- <i>o</i> -methoxy-benzamid
Veratrol + „	—	55 Keton
Resorcin-dimethyläther + „ (mit 2 Mol. Nitril)	—	fast quantitativ
Hydrochinon-diäthyläther + „	—	Hydrolyse

Ergebnisse namentlich beim Trichlor-acetonitril gaben Veranlassung, die Umlagerungsversuche mit den gechlorten Acylimino-phenyläthern, besonders den Trichlor-acetimino-aryläther-Chlorhydraten, wieder aufzunehmen, während die Versuche, die Übertragung der Gattermannschen Synthese auch bei den einkernigen einwertigen Phenolen bzw. ihren Äthern zu erreichen, fortgesetzt wurden. Über diese letzteren gibt die Tabelle II Aufschluß.

Bemerkenswert ist, daß eine Verdopplung der Nitril-Menge, z. B. bei der Umsetzung von Chlor-acetonitril mit  $\alpha$ -Naphthol, von Trichlor-acetonitril mit Phenetol und mit Resorcin-dimethyläther, eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute, im erstgenannten Falle von 55% auf 83%, im zweiten und dritten auf fast 100% ergab, man somit in Fällen, in denen es auf den Verbrauch an Nitril weniger ankommt, eine namhafte Verbesserung des Ertrages an Keton erzielen kann. Es scheint dies darin begründet, daß das Nitril mehr oder weniger Nebenreaktionen zum Opfer fällt, von welchen vielleicht eine Polymerisation, aber auch die Anlagerung von Chlorwasserstoff zum Imidchlorid, in Betracht zu ziehen ist. Die letztgenannte Anlagerung sollte an sich der kernsynthetischen Umsetzung keinen völligen Abbruch tun. Nach unseren Beobachtungen sind aber einzelne solcher Imidchloride unter den Reaktions-Bedingungen vielleicht zur Bildung von Imidchlorid-Chlorhydraten befähigt, die sich infolge ihrer Unlöslichkeit in Äther jeder weiteren Verwendung für die Kernsynthese entziehen.

Aus unseren Versuchen ergibt sich, daß Halogene in *o*-Stellung zur Alkoxygruppe die Reaktion nicht völlig verhindern, die Ausbeute aber stark herabdrücken.

Keine Störung, eher eine Erleichterung der Kondensation bewirkt eine *o*-ständige Methylgruppe, während eine *m*-ständige die Ausbeute an Keton etwas geringer werden ließ (50–70%). *m*-Ständige Alkoxygruppen begünstigen nach den mit Resorcin-dimethyläther gemachten Erfahrungen die Reaktion außerordentlich. Denn wir erhielten hier — allerdings mit 2 Mol. Nitril — fast quantitative Ausbeute. Dagegen war es bis jetzt nicht möglich, 2 Mol. Nitril, wie man vielleicht nach den Befunden beim Phenetol hätte erwarten können, mit dem Resorcin-dimethyläther zur Kondensation zu bringen.

Interessant ist, daß sogar bei einer Besetzung der *p*-Stellung zum Alkoxy durch ein Methyl die Kondensation zu einem gewissen Betrage (ca. 10%) sich durchsetzen ließ<sup>7)</sup>. Ob sich dieser Betrag erhöhen läßt, müssen weitere Versuche lehren. Bis jetzt konnte dies weder durch Erhöhung der Nitril-Menge, noch durch tagelanges Schütteln der (inhomogenen) Mischung, noch durch Erwärmen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Mischung auf 60° (in einer Druckflasche) erreicht werden.

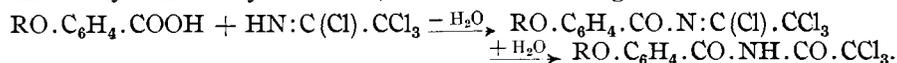
Die Störung durch Besetzung der *p*-Stellung durch ein Alkoxy ist dagegen, wie es scheint, eine völlige. Wenigstens konnte bisher mit Hydrochinon-dialkyläthern ein *o*-Kondensationsprodukt nicht erhalten werden.

Eine *o*-ständige Nitrogruppe unterband z. B. beim *o*-Nitro-anisol die Umsetzung vollkommen. Gleichfalls verhindert wurde sie auffallender-

<sup>7)</sup> Die Friedel-Craftssche Reaktion ermöglicht höhere Ausbeuten bei *o*-Kondensationen; so erhielten z. B. v. Auwers und Müller, A. **364**, 164 [1909], *o*-Chloracetol-p-kresol in 50–60% Ausbeute; vergl. auch Gattermann, A. **357**, 313, 315, 316 [1907].

weise durch eine *o*-ständige Acetyl-amino-Gruppe (beim Acetyl-*o*-anisidin).

*o*-Ständiges Carboxyl erwies sich insofern als störend, als es selbst mit dem Nitril reagierte und dieses dadurch in Beschlag genommen wurde. Die aus Methyläther-salicylsäure und Trichlor-acetonitril erhaltenen Verbindungen lieferten nach der Behandlung mit Wasser *N*-Trichloracetyl-*o*-methoxy-benzamid, vielleicht nach folgenden Schema:



Das freie Phenol gab weder mit Acetonitril, noch mit seinen 3 Chlorderivaten kernsynthetische Produkte, augenscheinlich deshalb, weil es sehr glatt, am glattesten mit Trichlor-acetonitril, die Iminoäther-Chlorhydrate bildet, und zwar auch bei Anwesenheit von Zinkchlorid.

Zinkchlorid und Chlorwasserstoff zeigen im übrigen hydrolysierende Wirkungen auf die Phenol-äther, indem sie diese teilweise zu Phenol verseifen, was nach dem eben über das Ausbleiben der Reaktion mit freiem Phenol Gesagten geeignet ist, die Keton-Ausbeute zu verringern. Es sind aber sogar Anzeichen für eine Hydrolyse des als Lösungsmittel dienenden Diäthyläthers beobachtet worden.

Was die Lösungsmittel betrifft, so hat sich außer Äther höchstens noch Essigsäure-methylester als einigermaßen brauchbar erwiesen. Doch gibt er ein sehr unreines Produkt. Geringe Mengen Keton wurden auch mit Äthylbromid als Lösungsmittel erhalten. Ganz unbrauchbar erwiesen sich Acetylchlorid, Essigsäure-anhydrid, Eisessig und Dioxan. Selbst wenn man die in der Kälte wie sonst hergestellten Reaktionsmischungen in einer Druckflasche auf 60° erwärmt, erzielt man bestenfalls dieselben, eher aber schlechtere Ergebnisse, und nur ganz geringe Mengen Keton entstanden, als man eine Mischung von Phenetol mit Trichlor-acetonitril und Zinkchlorid (ohne Äther) unter stetem Durchleiten von Chlorwasserstoff einige Stunden bei 120° Bad-Temperatur sieden ließ.

Die Hoffnung, zu den freien Ketimido-phenolen durch Kondensation von Phenylacetat mit Nitrilen unter nachheriger Verseifung des Acetoxketons in saurer Lösung zu gelangen, erwies sich als trügerisch, da das Phenylacetat sich mit Trichlor-acetonitril z. B. nicht kondensieren ließ.

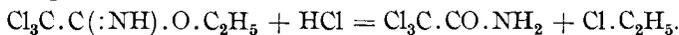
Von den Nitrilen wurden die gechlorten, besonders das Trichlor-acetonitril, bevorzugt, einerseits, weil sie am glattesten reagieren und die beste Keton-Ausbeute liefern, andererseits, weil die Trichlor-ketone sich selbst in geringer Menge fassen bzw. nachweisen lassen, dank dem Umstande, daß sie beim Erwärmen mit Alkalien unter Abspaltung von Chloroform, das als solches abgefangen werden kann, in Säuren übergehen, die leicht abzutrennen und zu charakterisieren sind. Gegen Säuren zeigen sich dagegen die Trichlor-ketone sehr beständig.

Die in der Tabelle II aufgeführten Versuche mit Veratrol, Resorcin-dimethyläther und Hydrochinon-diäthyläther sind nicht wegen der bereits bekanntgegebenen Erweiterung der Synthese auf die mehrwertigen Phenole unternommen worden, sondern zwecks Untersuchung des Einflusses, den *o*-, *m*- und *p*-ständige Alkoxygruppen ausüben. Darüber ist oben gesprochen.

Will man bei solchen Synthesen statt der Ketone die reinen Ketimid-Chlorhydrate gewinnen, so wird dies bei Verwendung von Zinkchlorid,

wenn auch die Ausbeute meistens beträchtlich sich erhöht, sehr erschwert, weil sich das Chlorzink ohne Zersetzung des Ketimid-Chlorhydrates nicht gut abtrennen läßt. Wo es zugänglich ist, führt man deshalb die Kondensation in solchem Falle ohne Chlorzink aus.

Wie oben schon bemerkt, wurden später die Versuche, Acylimino-aryläther-Chlorhydrate in Ketimido-phenol-Chlorhydrate durch Erhitzen mit oder ohne Chlorzink umzulagern, wieder aufgenommen, und zwar einmal auf Grund einzelner Ergebnisse mit Trichlor-acetonitril und weiterhin im Hinblick auf eine von uns beobachtete rote Krystallmasse, die beim Erhitzen von Acetimino-phenyläther-Chlorhydrat auf 120° auftrat. Der beim Erhitzen in der aliphatischen Reihe allgemein zu beobachtende Zerfall der Iminoäther-Chlorhydrate in Säure-amide und Chlor-alkyle blieb hierbei außer Betracht, weil eine Bildung von Chlor-arylen ungleich schwieriger als die der Chlor-alkyle vor sich geht. Im übrigen hängt die Leichtigkeit des erwähnten Zerfalls nicht allein von der Natur des am Sauerstoff haftenden Radikals, sondern auch von derjenigen der Acyliminogruppe ab und wird von der Anwesenheit von Chloratomen, Nitrogruppen, sowie von dem ungesättigten bzw. aromatischen Charakter des Acyls besonders begünstigt. Bei dem Trichlor-acetimino-methyl- und -äthyläther ist die Neigung zu dem bezeichneten Zerfall sogar so groß, daß bisher nur die freien Iminoäther<sup>8)</sup>, nicht aber deren Chlorhydrate dargestellt werden konnten. Läßt man Chlorwasserstoff auf die genannten Äther einwirken, so findet schon bei Zimmer-Temperatur ein Zerfall in Trichlor-acetamid und Chlor-alkyle statt:



Dagegen geben die Trichloracetimino-aryläther trotz der durch Austausch des Alkyls gegen Aryl erheblich verringerten Basizität die normalen Chlorhydrate, die meistens sogar gut krystallisiert zu gewinnen und anscheinend auch haltbar sind, solange sie mit Wasser und anderen hydroxylhaltigen Lösungsmitteln nicht in Berührung kommen. Durch solche Flüssigkeiten, auch durch Eisessig, der uns selbst beim Umkrystallisieren der Formiminoäther-Chlorhydrate die besten Dienste leistete, werden sie aber erheblich rascher zersetzt als die übrigen Iminoäther-Chlorhydrate. Die früher gemachte Angabe über eine größere Zersetzlichkeit der Acylimino-aryläther-Chlorhydrate gegenüber den Acylimino-alkyläther-Salzen gilt mithin nur im obigen Sinne, d. h. gegenüber hydroxylhaltigen Flüssigkeiten.

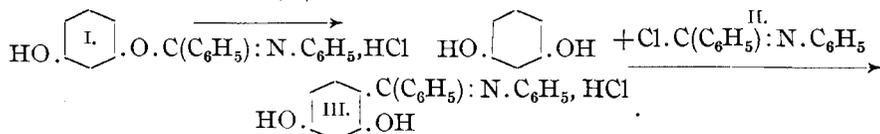
An Stelle des vorhin erwähnten trat nun aber bei den Acylimino-aryläther-Chlorhydraten ein anderer Zerfall auf. Erhitzt man z. B. Trichloracetimino-phenyläther-Chlorhydrat im Destillationskolben, so läßt er sich glatt in die drei Ausgangsstoffe, Trichlor-acetonitril, Phenol und Chlorwasserstoff zerlegen, mit Ausnahme eines kleinen, auf Verharzung bzw. Polymerisation des Nitrils zurückzuführenden Rückstandes. Beim Erhitzen im Rohr geht durch stärkere Verharzung oder Polymerisation ein größerer Teil des Nitrils und Phenols verloren. Wird die Erhitzung unter Zusatz von Chlorzink vorgenommen, so kann unter Umständen Ketimido-phenol-Chlorhydrat gebildet und so eine intramolekulare Umlagerung vorgetäuscht werden.

Unsere Versuche, die Trichloracetimino-aryläther-Chlorhydrate intramolekular umzulagern, führten auch jetzt in keinem Falle zum Ziel,

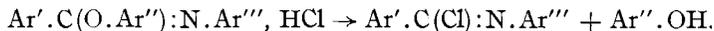
<sup>8)</sup> vergl. Steinkopf und Semmig, B. **53**, 1149 [1920]; C. **1920**, III 913.

vielmehr stellte sich in Übereinstimmung mit den beim  $\alpha$ -Naphthol erhaltenen Befunden heraus, daß auftretende Phenol-ketimid-Chlorhydrate ihr Entstehen nur der direkten Substitution verdanken.

Dies steht auch im Einklang mit Befunden von Chapman<sup>9)</sup>, der die schon von H. Stephen<sup>10)</sup> geäußerte Vermutung einer intramolekularen Umlagerung bei der Umsetzung mehrwertiger Phenole mit Säure-anilidchloriden widerlegte. Denn er fand, daß das in der Kälte aus Resorcin und Benzanilid-chlorid entstehende *N*-Phenyl-benzimino-*m*-hydroxy-phenyläther-Chlorhydrat (I) durch Erhitzen zwar in das Anil des Benzoyl-resorcins (III) übergeht, vorher aber eine Spaltung in die beiden Ausgangsstoffe Resorcin und Benzanilid-chlorid (II) erleidet:



Der Zerfall entspricht dem von Chapman<sup>11)</sup> auch sonst bei *N*-Aryliminoaryläther-Chlorhydraten beobachteten:



Die Versuche werden in Richtung der weiteren Übertragung der Synthese auf Säurenitrile, Cyan-fettsäuren und ihre Derivate, namentlich aber auf  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Oxy-nitrile, fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Mono- und Trichlor-acetonitril.

Die beiden Nitrile wurden unter Zugrundelegung der Vorschriften von Scholl<sup>12)</sup> und von Steinkopf<sup>13)</sup> dargestellt. An Monochlor-acetonitril wurden aber nicht, wie Steinkopf angibt, 70 %, sondern 90—95 % Rohprodukt erhalten, wenn 80 g Amid und 150 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  (gut durchmischen!) im Literkolben nach der Vorschrift destilliert wurden. Die Ausbeute an reinem, über  $\text{P}_2\text{O}_5$  destilliertem Produkt betrug immer noch 80 % d. Th.

Die Darstellung des Trichlor-acetonitrils verlief nur schlecht, nämlich unter starker Sublimation des Amids, wenn dieses mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  nach Steinkopf anfänglich unter normalem Druck destilliert wurde. Die Sublimation konnte jedoch fast völlig unterbunden werden, als die Mischung (70 g Amid + 90 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) in vollkommen geschlossener Apparatur erhitzt wurde. Dabei stellt sich sehr bald ein Überdruck ein, den man aber durch zeitweiliges Abblasen von Luft am besten nicht über 350—400 mm steigen läßt (Schlauchverbindungen, Gummistopfen, Glashähne sichern!). Hat die Masse zum größten Teil reagiert, so geht man allmählich auf normalen Druck herunter und legt zum Schluß eventuell Vakuum an. Rohausbeute 93 %, an destilliertem Produkt 85 % d. Th. Da Glaskolben fast regelmäßig nach dem Abkühlen platzen, empfiehlt sich ein Kupferkolben (700 ccm Inhalt pro 70 g Amid).

Einwirkung von Phenetol, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff auf Trichlor-acetonitril: *p*-Trichloraceto-phenetol,



Eine Mischung von 6.1 g Phenetol, 8.0 g (= 1.1 Mol.) Trichlor-acetonitril, 4 ccm absol. Äther und 7—10 g wasser-freiem Zinkchlorid (eventuell

<sup>9)</sup> A. W. Chapman, Journ. chem. Soc. London **121**, 1676 [1922] (I. Mitt.), **123**, 1150 bzw. 1152 [1923] (II. Mitt.), **127**, 1992 [1925] (III. Mitt.), **129**, 2296 [1926] (IV. Mitt.).

<sup>10)</sup> H. Stephen, Journ. chem. Soc. London **117**, 1529 [1920]; C. **1921**, I 619.

<sup>11)</sup> A. W. Chapman, l. c. (besonders Mitt. II).

<sup>12)</sup> Scholl, B. **29**, 2417 [1896].

<sup>13)</sup> Steinkopf, B. **41**, 2540 [1908].

frisch geschmolzen und unter absol. Äther gepulvert) wird unter kräftigem Schütteln mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Der Chlorwasserstoff soll nicht durchgeleitet, sondern nach dem Verdrängen der Luft aus dem Reaktionsgefäß mit Hilfe eines oberhalb der Mischung, innerhalb des Gasraumes endigenden Rohres unter dem Druck des Chlorwasserstoff-Entwicklers (Kipp) in das vollkommen verschlossene Gefäß geleitet werden. Kühlung ist nicht unbedingt erforderlich. Der größte Teil des Zinkchlorids zerfließt fast sofort zu einer farblosen, am Boden liegenden Schicht, die nach einigen Minuten gelbe Farbe angenommen hat. Man läßt unter häufigem Schütteln am Chlorwasserstoff-Entwickler angeschlossen stehen. Unter sehr schwacher Selbsterwärmung werden dabei immer noch kleine Mengen Chlorwasserstoff aufgenommen, das Zinkchlorid verschwindet mehr und mehr, die untere Schicht wird immer dunkler und auf Kosten der oberen immer voluminöser, und nach ca. 2 Stdn. ist das Ganze eine viscosa, homogene, braungelbe Masse, die nach einer weiteren Viertelstunde zu einer strohgelben Krystallmasse erstarrt. Man läßt am besten noch über Nacht unter dem Druck des Chlorwasserstoffs stehen und wäscht dann den zerdrückten Krystallkuchen auf einer Nutsche unter möglichstem Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit mehrmals mit absol. Äther aus.

Die blaßgelben Krystalle, die höchstwahrscheinlich aus einem Zinkchlorid-Doppelsalz des Ketimid-Chlorhydrates bestehen, sind äußerst hygroskopisch und werden schon von eiskaltem Wasser augenblicklich und vollständig zum Keton hydrolysiert. Das Keton wird ausgeäthert, aus dem Äther wird ein rötlich gefärbtes, stark nach Phenyl-trichloracetat riechendes Produkt gewonnen, das auf Ton abgepreßt wird. Die Ausbeute beträgt 80–83% d. Th. Das Keton läßt sich fast völlig von beigemengtem Trichlor-acetamid trennen, indem man das Rohprodukt mit nicht zu wenig Petroläther auskocht. Das Amid bleibt zurück, und der Petroläther hinterläßt nach dem Verdunsten ein reineres Keton in einer Ausbeute von 73–76%, bei Verwendung von 2 Mol. Nitril fast 100% d. Th. Zur völligen Reinigung muß mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert werden. Das Keton krystallisiert in schönen, großen, farblosen Prismen vom Schmp. 63–64° (Cap.). Es ist in konz. Schwefelsäure und in allen üblichen organischen Solvenzien löslich, in Wasser absolut unlöslich.

0.1427 g Sbst.: 0.2302 g AgCl. —  $C_{10}H_9O_2Cl_3$ . Ber. Cl 39.78. Gef. Cl 39.91.

Beim Erhitzen mit ca. 15-proz. Natronlauge setzt ziemlich plötzlich eine lebhafte Reaktion ein; es entweichen Ströme von Chloroform, und unter ziemlicher Wärme-Entwicklung geht das Keton in Lösung. Aus der Lösung fällt beim Ansäuern *p*-Äthoxy-benzoessäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Methanol entsprechend der Literatur-Angabe<sup>14)</sup> bei 195° (Cap.) schmilzt.

*p*-Trichloraceto-phenetol-sulfonsäure,  $(CCl_3.CO)^1.C_6H_3(OC_2H_5)^4.SO_3H$ .

3 g *p*-Trichloraceto-phenetol wurden in 12 ccm konz. Schwefelsäure einige Minuten auf 80–100° erhitzt. Bei dieser Temperatur schlägt die gelbe Farbe der Lösung ziemlich rasch in hellgelbbraun um. Nach dem Abkühlen wurde auf so viel Eis gegossen, daß die vorübergehend auftauchende, milchige Trübung einer klaren Lösung Platz machte. Beim Ausäthern entstanden drei Schichten; aus den beiden oberen hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers ein nach mehreren Tagen erstarrender farbloser Sirup. Die auf

<sup>14)</sup> Beilstein II, 1526 [III. Aufl.].

Ton scharf getrockneten Krystalle wurden in siedendem Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. In Wasser spielend löslich, mit stark saurer Reaktion; ziemlich gut auch in heißem Äther löslich. Spaltet mit verd. Alkalien sehr leicht Chloroform ab.

Zur Analyse wurde bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Säure schmolz dann unscharf zwischen 105° und 111°.

0.2038 g Stbst.: 0.1406 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>S. Ber. S 9.23. Gef. S 9.47.

Einwirkung von Anisol, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff auf Trichlor-acetonitril: *p*-Trichloraceto-anisol, (Cl<sub>3</sub>C.CO)<sup>1</sup>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(OCH<sub>3</sub>)<sup>4</sup>.

5.4 g Anisol, 8.0 g (= 1.1 Mol.) Trichlor-acetonitril, 4 ccm absol. Äther und 7 g Zinkchlorid werden wie oben mit Chlorwasserstoff gesättigt. Die Erscheinungen sind ganz dieselben wie beim Phenetol, nur wird das rohe Keton aus Äther zunächst als ein von den Krystallblättchen des Amids durchsetztes Öl erhalten, und erst nach der Abtrennung des Amids durch Petroläther beginnt es, sich in großen, klaren Krystallen beim Verdunsten des Petroläthers abzuscheiden. Die Ausbeute beträgt ca. 70% d. Th. Schmp. (nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther) 33—34.5° (Cap.). Die Löslichkeit ist ähnlich der von *p*-Trichloraceto-phenetol.

0.0874 g Stbst.: 0.1486 g AgCl. — C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. Cl 41.97. Gef. Cl 42.06.

Die Zersetzung mit Natronlauge liefert Anissäure vom Schmp. 182° (184° korr.) aus Alkohol; Literatur-Angabe 184.2° (korr.)<sup>15</sup>.

Einwirkung von *o*-Kresol-äthyläther, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff auf Trichlor-acetonitril: 3-Methyl-4-äthoxy- $\omega, \omega$ -trichlor-acetophenon, (Cl<sub>3</sub>C.CO)<sup>1</sup>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.(CH<sub>3</sub>)<sup>3</sup>.(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>4</sup>.

6.8 g *o*-Kresol-äthyläther, 8.0 g (= 1.1 Mol.) Trichlor-acetonitril, 4 ccm absol. Äther und 7 g Zinkchlorid werden wie oben mit Chlorwasserstoff gesättigt. Das Reaktionsbild und die Aufarbeitung sind völlig dieselben wie beim Phenetol. Das Keton krystallisiert aus Petroläther in großen, farblosen Prismen; mehrmals aus Methanol umkrystallisiert, schmilzt es bei 67—68°. Ausbeute an Rohprodukt 86%, an gereinigtem Produkt 79% der Theorie.

0.1309 g Stbst.: 0.1989 g AgCl. — C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. Cl 37.80. Gef. Cl 37.59.

Es wird durch heiße Natronlauge in 3-Methyl-4-äthoxy-benzoesäure übergeführt, die aus Methanol krystallisiert, bei 199—200° schmilzt (Cap.); Literatur-Angabe 199°<sup>16</sup>.

Einwirkung von *m*-Kresol-methyläther, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff auf Trichlor-acetonitril: 2-Methyl-4-methoxy- $\omega, \omega$ -trichlor-acetophenon, (Cl<sub>3</sub>C.CO)<sup>1</sup>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.(CH<sub>3</sub>)<sup>2</sup>.(OCH<sub>3</sub>)<sup>4</sup>.

6.1 g *m*-Kresol-methyläther, 8.0 g (= 1.1 Mol.) Trichlor-acetonitril, 4 ccm absol. Äther und 7 g Zinkchlorid ergaben, in der oben angegebenen Weise mit Chlorwasserstoff behandelt, nur eine nicht erstarrende, zähe, homogene Masse, die, so gut es geht, mehrmals mit absol. Äther auszuwaschen ist. Bei der Aufarbeitung in oben geschilderter Weise wurde schließlich das mit Petroläther gereinigte, flüssige Keton in einer Ausbeute von ca. 50% d. Th. erhalten. Es läßt sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren.

<sup>15</sup>) Oppenheim und Pfaff, B. 8, 893 [1875].

<sup>16</sup>) Beilstein II, 1549.

Die fast farblose Fraktion vom Sdp.<sub>0,8</sub> 130<sup>0</sup> erschien ziemlich rein; sie wurde analysiert.

0.1220 g Sbst.: 0.1974 g AgCl. — C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. Cl 39.78. Gef. Cl 40.03.

Bei der Zersetzung mit Natronlauge entsteht 2-Methyl-4-methoxy-benzoesäure vom Schmp. 175—176.5<sup>0</sup> (aus Chloroform); Literatur-Angabe 176<sup>0</sup> 17).

Einwirkung von *p*-Kresol-methyläther, Chlorwasserstoff und Zinkchlorid auf Trichlor-acetonitril: 2-Methoxy-5-methyl- $\omega, \omega, \omega$ -trichlor-acetophenon, (Cl<sub>3</sub>C.CO)<sup>1</sup>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.(CH<sub>3</sub>)<sup>5</sup>.(OCH<sub>3</sub>)<sup>2</sup>, und *p*-Kresol-trichloracetat, (Cl<sub>3</sub>C.CO.O)<sup>1</sup>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(CH<sub>3</sub>)<sup>4</sup>.

6.1 g *p*-Kresol-methyläther, 8.0 g (= 1.1 Mol.) Trichlor-acetonitril, 4 ccm absol. Äther und 7 g Zinkchlorid werden mit Chlorwasserstoff gesättigt. Schichtbildung und Färbung treten in normaler Weise ein; aber wenn auch selbst nach Verlauf mehrerer Stunden bei häufigem Schütteln immer noch kleine Mengen Chlorwasserstoff aufgenommen werden, so kommt es nicht zur Homogenisierung der Masse, sondern der größte Teil des Kresol-äthers schwimmt als farblose Flüssigkeit auf der zähen, unteren Schicht. Nach dem Stehen über Nacht dekantiert man, schüttelt mehrmals kräftig mit nicht zu wenig absol. Äther und unter gutem Abschluß von Feuchtigkeit durch, zersetzt mit Wasser, äthert aus und extrahiert den Äther-Rückstand mit Petroläther. Aus dem Petroläther bleibt nach dem Verdunsten ein Gemisch aus einem festen und einem flüssigen Körper in einer Ausbeute von ca. 20% d.Th. (berechnet auf Keton) zurück. Der feste Körper schmilzt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 67—68<sup>0</sup> (Cap.); er ist nach Analyse und Verhalten gegen heiße Natronlauge, mit der unter glatter Verseifung ohne wesentliche Chloroform-Abspaltung *p*-Kresol entsteht (fällbar aus Alkali durch Kohlensäure, blaue Eisenchlorid-Reaktion), das Trichlor-acetat des *p*-Kresols.

0.1412 g Sbst.: 0.2382 g AgCl. — C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. Cl 41.97. Gef. Cl 41.74.

Der flüssige Anteil des Produktes aus Petroläther enthält das Keton. Es ist im Vakuum destillierbar; die Fraktion vom Sdp.<sub>12</sub> 150—155<sup>0</sup> gab bei der Zersetzung mit Natronlauge, nachdem zunächst aus dieser Lösung das *p*-Kresol durch Kohlensäure ausgefällt worden war, beim Ansäuern 2-Methoxy-5-methyl-benzoesäure, zunächst in flüssiger Form und erst nach längerer Zeit erstarrend. Aus einem Gemisch von Benzol und Benzin krystallisiert, zeigte die Säure den Schmp. 68—70<sup>0</sup> (Cap.). Literatur-Angaben 67<sup>0</sup> 18), 69<sup>0</sup> 19), 70<sup>0</sup> 20).

Eine Reinigung des Ketons, wie sie zur Analyse erforderlich ist, ließ sich aus Mangel an Material nicht durchführen. Die Ausbeute kann auf 10% geschätzt werden, sie liegt jedenfalls unterhalb 15% d.Th.

Einwirkung von Veratrol, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff auf

Trichlor-acetonitril: Trichloraceto-veratrol (3.4-Dimethoxy- $\omega, \omega, \omega$ -trichlor-acetophenon), (Cl<sub>3</sub>C.CO)<sup>1</sup>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.(OCH<sub>3</sub>)<sup>3,4</sup>.

6.9 g Veratrol, 8.0 g (= 1.1 Mol.) Trichlor-acetonitril, 4 ccm absol. Äther und 7 g Zinkchlorid ergaben bei der Sättigung mit Chlorwasserstoff sehr rasch eine homogene, später sehr zähe werdende, aber nicht krystallisierende Masse, die sich kaum mit Äther auswaschen ließ. Nach der Zer-

17) Schall, B. **12**, 825 [1879]. 18) Schall, B. **12**, 821 [1879].

19) Gattermann, A. **244**, 67 [1888]. 20) Limpach, B. **22**, 351 [1889].

setzung mit Wasser wurde mit nicht zu wenig Äther ausgeschüttelt. Der auf Ton abgepreßte Äther-Rückstand wird in einer Ausbeute von 55% d. Th. gewonnen. Aus Alkohol werden große Spieße vom konstanten Schmp. 101—102° erhalten. Sie sind löslich in Äther, Benzol, Aceton, Alkohol, Chloroform, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

0.1610 g Sbst.: 0.2435 g AgCl. —  $C_{10}H_9O_3Cl_3$ . Ber. Cl 37.53. Gef. Cl 37.41.

Die bei der alkalischen Zersetzung gebildete Veratrumsäure schmilzt bei 179° bis 181.5°; Literatur-Angaben 179.5°<sup>21)</sup>, 179—181°<sup>22)</sup>.

Einwirkung von Resorcin-dimethyläther, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff auf Trichlor-acetonitril: 2.4-Dimethoxy- $\omega, \omega, \omega$ -trichlor-acetophenon,  $(Cl_3C.CO)^1.C_6H_3.(OCH_3)^{2,4}$ .

6.9 g Resorcin-dimethyläther, 14.5 g (= 2 Mol.) Trichlor-acetonitril, 8 ccm absol. Äther und 14 g Zinkchlorid wurden mit Chlorwasserstoff gesättigt. Die Schicht bildete sich sofort; nach  $\frac{1}{2}$  Stde. war die Masse homogen und schon nach 1 Stde. vollkommen zu einem schwefelgelben Krystallkuchen erstarrt. Bei der Aufarbeitung in der beim Phenol angegebenen Weise wurde zunächst wieder das hier besonders stark amid-haltige Rohprodukt erhalten, das zur Abtrennung vom Amid wegen der Schwerlöslichkeit des Ketons in Petroläther oftmals mit viel Petroläther ausgekocht werden mußte. Zur Beseitigung der letzten Spuren Amid, die bei der Destillation sehr gestört hätten, wurde ganz kurze Zeit mit lauwarmer Natronlauge durchgeschüttelt, wobei aber doch eine ziemliche Menge des Ketons in die Carbonsäure überging. Im Hochvakuum siedet das Keton unzersetzt: Sdp.<sub>0.5—0.6</sub> 153°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.1382 g Sbst.: 0.2073 g AgCl. —  $C_{10}H_9O_3Cl_3$ . Ber. Cl 37.53. Gef. Cl 37.11.

Die durch Zersetzung mit Natronlauge resultierende 2.4-Dimethoxy-benzoesäure schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, bei 106—108° (Cap.); Literatur-Angabe 108°<sup>23)</sup>.

Einwirkung von Hydrochinon-diäthyläther, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff auf Trichlor-acetonitril: Trichlor-acetat des Hydrochinon-monoäthyläthers,  $(Cl_3C.CO.O)^1.C_6H_4.(OC_2H_5)^4$ .

8.3 g Hydrochinon-diäthyläther, 8.0 g Trichlor-acetonitril, 4 ccm Äther und 7 g Zinkchlorid ergaben bei der Sättigung mit Chlorwasserstoff anfangs Schichtbildung, später einen Krystallbrei. Bei der Aufarbeitung wurde aus Petroläther ein Öl in einer Menge von nur 2.5 g erhalten; es ging im 0.5-mm-Vakuum zum größten Teil um 135° über; das Destillat erstarrte weitgehend. Aus Petroläther umkrystallisiert, schmolzen die chlor-haltigen Krystalle bei 49—50°; sie gaben aber bei der Zersetzung mit Natronlauge kein Chloroform und keine Hydrochinon-diäthyläther-carbonsäure, sondern Hydrochinon-monoäthyläther vom Schmp. 64—65° (Cap.); Literatur-Angabe 66°<sup>24)</sup>, 66—67°<sup>25)</sup>.

Analyse des Trichlor-acetats: 0.1509 g Sbst.: 0.2280 g AgCl.

$C_{10}H_9O_3Cl_3$ . Ber. Cl 37.53. Gef. Cl 37.38.

<sup>21)</sup> Graebe und Körner, Jahresber. Chem. 1876, 601.

<sup>22)</sup> Goldschmidt, Monatsh. Chem. 6, 378 [1885]. <sup>23)</sup> Beilstein II, 1736.

<sup>24)</sup> Hantzsch, Journ. prakt. Chem. [2] 22, 462 [1880].

<sup>25)</sup> Wichelhaus, B. 12, 1501 Anm. [1879].

Ob sich nebenher auch das 2,5-Diäthoxy- $\omega,\omega,\omega$ -trichlor-acetophenon gebildet hat, ließ sich wegen der präparativen Schwierigkeiten und der geringen Mengen nicht entscheiden.

Einwirkung von *o*-Brom-anisol, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff auf Trichlor-acetonitril: 3-Brom-4-methoxy- $\omega,\omega,\omega$ -trichlor-acetophenon,  $(\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CO})^1\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot(\text{OCH}_3)^4\cdot(\text{Br})^3$ .

9.4 g *o*-Brom-anisol, 8.0 g (= 1.1 Mol.) Trichlor-acetonitril, 4 ccm Äther und 7 g Zinkchlorid zeigten beim Sättigen mit Chlorwasserstoff ungefähr das Reaktionsbild des *p*-Kresol-methyläthers. Aus Äther wurde zum Schluß ein fast ganz festes Produkt in recht geringer Menge erhalten. Es wurde deshalb gar nicht erst die Isolierung und Reinigung des Ketons versucht, sondern die Gesamtmenge mit Natronlauge zersetzt und durch die Überführung in 3-Brom-anissäure die Anwesenheit des Ketons erwiesen. Die Säure schmolz, aus Methanol krystallisiert, bei 212—214° (Cap.); Literatur-Angabe 213—214<sup>26)</sup>. Die Ausbeute wurde zu 5% d. Th. bestimmt.

Einwirkung von Methyläther-salicylsäure, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff auf Trichlor-acetonitril: *N*-Trichloracetyl-*o*-methoxy-benzamid,  $(\text{CH}_3\text{O})^1\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}_3)^2$ .

7.6 a Methyläther-salicylsäure, 8.0 g (= 1.1 Mol.) Trichlor-acetonitril, 4 ccm Äther und 7 g Zinkchlorid wurden mit Chlorwasserstoff behandelt. Es trat rasch Lösung des Zinkchlorids, aber keine Schichtbildung ein. Nach 1 Stde. begannen sich aus der gelben Lösung Krystallnadeln abzuscheiden, und nach 2.5 Stdn. war die Masse zu einem citronengelben Krystallkuchen erstarrt. Die etwas schmierige Masse wurde mit absol. Äther durchgeschüttelt und dann mit Eiswasser durchgearbeitet, wobei sie schneeweiß und schließlich ziemlich pulverig wird. Das acylierte Amid schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus viel Benzol bei 184—185° (Cap.). Die Roh-Ausbeute betrug ca. 80%.

0.2667 g Sbst.: 10.75 ccm N (17°, 768 mm, 30-proz. KOH). — 0.2332 g Sbst.: 0.3382 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{NCl}_3$  (296.5). Ber. N 4.72, Cl 35.89. Gef. N 4.72, Cl 35.88.

Bei 3-stdg. Kochen mit  $\frac{1}{2}$ -*n*. Schwefelsäure geht es unter starker Bildung von Chloroform in Lösung; beim Abkühlen fällt ein Gemisch aus Methyläther-salicylamid (Schmp. 127—128°) und Methyläther-salicylsäure (Schmp. 98—100°).

Bei gelindem Erwärmen mit *n*-KOH tritt rasch Lösung ein; beim Abkühlen fällt reines Methyläther-salicylamid vom Schmp. 127—129° (Cap.); Literatur-Angabe 128—129<sup>27)</sup>.

0.1752 g Sbst.: 14.4 ccm N (21°, 767 mm, 30-proz. KOH).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$  (151.1). Ber. N 9.28. Gef. N 9.44.

Einwirkung von Diphenyläther, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff auf Trichlor-acetonitril: *p*-Phenoxy- $\omega,\omega,\omega$ -trichlor-acetophenon,  $(\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CO})^1\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{OC}_6\text{H}_5)^4$ .

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine Mischung von 8.5 g Diphenyläther, 8.0 g (= 1.1 Mol.) Trichlor-acetonitril, 4 ccm absol. Äther und 7 g Zinkchlorid entstehen so winzige Mengen des Ketons, daß sie nur

<sup>26)</sup> Salkowski, B. 7, 1013 [1874]

<sup>27)</sup> Pinnow und Müller, B. 28, 158 [1895].

durch Überführung in *p*-Phenoxy-benzoesäure nachgewiesen werden konnten. Aus Chloroform krystallisiert, schmolz sie bei 158.5–159.5° (Cap.); Literatur-Angabe 159.5°<sup>28)</sup>.

Einwirkung von Phenetol, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff auf Chlor-acetonitril: *p*-Chloraceto-phenetol (*p*-Äthoxy- $\omega$ -chlor-acetophenon),  $(Cl.H_2C.CO)^1.C_6H_4.(OC_2H_5)^4$ .

Eine Mischung von 6.1 g Phenetol, 4.5 g (= 1.2 Mol.) Chlor-acetonitril, 4 ccm absol. Äther und 7 g Zinkchlorid wurde beim Sättigen mit Chlorwasserstoff ziemlich warm und sehr rasch fuchsinfarben, später aber rot-orange. Das Volumen der unteren Schicht nahm nach 1 Stde. auch bei längerem, kräftigem Durchschütteln nicht mehr zu. Nach dem Stehen über Nacht wurde dekantiert und die untere Schicht mehrmals gründlich mit absol. Äther durchgeschüttelt. Sie gab dann eine klare Lösung in Wasser, aus der aber nach wenigen Augenblicken reichliche Mengen eines Niederschlages fielen. Beim Absaugen der scheinbar trocknen Krystallblättchen lief ein Öl durch das Filter, das, durch Ausäthern isoliert, allmählich erstarrte. Weitere Mengen scheiden sich aus der wäßrigen Mutterlauge nach kurzem Erhitzen aus. Der sogleich fest ausgefallene Körper war *symm.* Dichlor-diacetamid (Schmp. 194°); die Krystalle aus dem Öl und die Nachfällungen waren das Keton. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 65–66.5°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Aceton, Methanol, schwer in Benzin. Die Ausbeute betrug 8.5% der Theorie.

0.1606 g Sbst.: 0.1155 g AgCl. —  $C_{10}H_{11}O_2Cl$ . Ber. Cl 17.86. Gef. Cl 17.79.

Einwirkung von Phenetol, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff auf Brom-acetonitril: *p*-Bromaceto-phenetol (*p*-Äthoxy- $\omega$ -brom-acetophenon),  $(Br.H_2C.CO)^1.C_6H_4.(OC_2H_5)^4$ .

Eine Mischung von 6.1 g Phenetol, 6.7 g (= 1.1 Mol.) Brom-acetonitril, 5 ccm absol. Äther und 7 g Zinkchlorid zeigte beim Sättigen mit Chlorwasserstoff ganz ähnliche Erscheinungen, wie sie beim vorhergehenden Versuch beschrieben wurden. Die Aufarbeitung erfolgte in ähnlicher Weise. Beim Ausäthern der klaren Lösung, die durch Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser entstanden war, fiel ein reichlicher Niederschlag aus; er wurde beim Umkrystallisieren aus Aceton in schönen, farblosen Blättchen erhalten, die bei 195° unt. Zers. schmolzen, nachdem sie sich schon bei 190° geschwärzt hatten. Nach der Analyse liegt in der Verbindung das *symm.* Dibrom-diacetamid vor:  $(Br.CH_2.CO)_2NH$ .

0.2084 g Sbst.: 0.3024 g AgBr. —  $C_4H_8O_2NBr_2$ . Ber. Br 61.76. Gef. Br 61.75.

Dieselbe Struktur schreibt jedoch schon Engler<sup>29)</sup> einer Verbindung mit ganz anderen Eigenschaften (Nadeln vom Schmp. 98°) zu, die aus Brom-acetimidbromid und Wasser entsteht.

Der von wäßriger Flüssigkeit und Niederschlag getrennte Äther hinterließ beim Verdunsten eine Flüssigkeit, welche sowohl freies Nitril als auch das entstandene Keton enthielt. Die im Vakuum bei ca. 180–200° übergehende Fraktion erstarrte in der Vorlage. Auf Ton abgepreßt und dann aus Methanol umkrystallisiert, bildete das Keton Nadeln vom Schmp. 59–60°. Diese Eigenschaften beschreiben auch Kunckell und Scheven<sup>30)</sup>, die

<sup>28)</sup> Beilstein II, 1526. <sup>29)</sup> Engler, A. **133**, 137 [1865], **142**, 69 [1867].

<sup>30)</sup> Kunckell und Scheven, B. **31**, 173 [1898].

das Keton mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion gewonnen haben. Die Ausbeute an Brom-ke-ton war nicht größer als die an Chlor-ke-ton (8% der Theorie).

Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff auf Trichlor-acetonitril: *p*-Äthoxy- $\omega, \omega, \omega$ -trichlor-acetonaphthon,  $(\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CO})^1 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)^4$ .

8.6 g  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther, 8.0 g (= 1.1 Mol.) Trichlor-acetonitril, 15 ccm absol. Äther und 3.5 g Zinkchlorid wurden mit Chlorwasserstoff gesättigt. Die sehr rasch entstandene Schicht war nach 1 Stde. verschwunden, und über Nacht erstarrte die blutrote Masse zu einem orangefarbenen Krystallbrei. Die außerordentlich hygroskopische Masse wurde zerdrückt, mit Äther gewaschen, mit Wasser zersetzt und das Keton ausgeäthert. Die Menge des Rohproduktes aus dem Äther entsprach einer Ausbeute von 95% d. Th. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol und 1-maligem Krystallisieren aus Petroläther schmolz das Keton bei 74–74.5<sup>0</sup>. Es bildet blaßgelbe, flache Krystalle und ist in allen üblichen organischen Solvenzien, in der Wärme auch in Petroläther, löslich.

0.1049 g Sbst.: 0.1409 g AgCl. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}_3$ . Ber. Cl 33.51. Gef. Cl 33.23.

Die Zersetzung mit Natronlauge liefert 4-Äthoxy-naphthoesäure; aus Methanol krystallisiert, zeigt sie den Schmp. 212–213<sup>0</sup>; Literatur-Angabe 214<sup>0</sup> <sup>31)</sup>.

Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff auf Chlor-acetonitril: *p*-Äthoxy- $\omega$ -chlor-acetonaphthon,  $(\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO})^1 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)^4$ .

Wenn eine Mischung von 8.6 g  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther, 4.1 g (= 1.1 Mol.) Chlor-acetonitril, 4 ccm Äther und 7 g Zinkchlorid mit Chlorwasserstoff behandelt wird, so geht in wenigen Augenblicken das Zinkchlorid unter beträchtlicher Erwärmung in Lösung, und die gelbbraune, gleich von Anfang an homogene Lösung ist schon nach 15 Min. vollkommen zu einem eigelben Krystallbrei erstarrt. Nach mehrstündigem Stehen wird die Masse zerdrückt, auf der Nutsche mit absol. Äther gewaschen und in etwa 300 ccm Wasser so lange gekocht, bis die Farbe nicht mehr heller wird (einige Minuten). Es resultiert so ein ziemlich reines Keton in einer Ausbeute von 86% d. Th. Man reinigt es durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Aceton. Schmp. 132–132.5<sup>0</sup>. Lange, farblose Nadeln, löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, Benzin, Petroläther. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefgelber Farbe, mit Wasser fällt unverändertes Keton.

0.1682 g Sbst.: 0.0965 g AgCl. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 14.26. Gef. Cl 14.19.

Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff auf Brom-acetonitril: *p*-Äthoxy- $\omega$ -brom-acetonaphthon,  $(\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO})^1 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)^4$ , und das Ketimid-Chlorhydrat.

8.6 g  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther, 6.7 g (= 1.1 Mol.) Brom-acetonitril, 6 ccm absol. Äther und 8 g Zinkchlorid gaben beim Sättigen mit Chlorwasserstoff gleichfalls unter ziemlicher Erwärmung eine goldbraune Lösung, die schon nach 15 Min. zu einer ockergelben Krystallmasse erstarrte. Auf der Nutsche

<sup>31)</sup> Gattermann, A. 244, 73 [1888].

ließ sich die Masse wegen ihrer etwas schmierigen Beschaffenheit aber nur schwer mit Äther auswaschen. Als sie mit lauwarmem Wasser übergossen wurde, schmolz sie zunächst zusammen, um dann plötzlich zu einem citronengelben Brei des Ketimid-Chlorhydrates zu erstarren. Es wurde mit viel Wasser und darauf mit Chloroform gewaschen. Die Rohausbeute war ungefähr gleich der an dem entsprechenden Chlor-ke-ton, also gegen 90% d. Th.

Das Ketimid-Chlorhydrat ist unlöslich in Äther und Benzol, mit hellgelber Farbe löslich in Alkohol, Pyridin und Eisessig. Auf Zusatz von Wasser zu diesen Lösungen scheidet sich zunächst gelbes Chlorhydrat aus, das aber in dieser feinen Verteilung rasch in das Keton übergeht. Das trockne Chlorhydrat, ein rein citronengelbes Pulver, ist luftbeständig; es zersetzt sich gegen 150°. In analysenreinem Zustande konnte es nicht erhalten werden, auch nicht, nachdem es zwecks möglicher Entfernung des Zinkchlorids mit verd. Salzsäure kräftig verrieben, dann abgesaugt, gewaschen, getrocknet und schließlich zur Entfernung von durch Hydrolyse entstandenem Keton mit Chloroform gewaschen worden war.

In das Keton geht das Ketimid-Chlorhydrat beim Kochen mit Wasser über, desgleichen auch schon beim Stehenlassen mit Wasser und Chloroform oder rascher beim Durchschütteln mit lauwarmem Wasser und Chloroform. Das aus Aceton umkrystallisierte Keton bildet fast farblose Prismen und schmilzt bei 120–121°.

0.2021 g Subst.: 0.1290 g AgBr. —  $C_{14}H_{13}O_2Br$ . Ber. Br 27.28. Gef. Br 27.18.

Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff auf Acetonitril: *p*-Äthoxy-acetonaphthon,  
 $(CH_3 \cdot CO)^1 \cdot C_{10}H_6 \cdot (OC_2H_5)^4$ .

Beim Sättigen von 8.6 g  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther, 3 g (= 1.5 Mol.) Acetonitril, 4 ccm absol. Äther und 10 g (= 1.5 Mol.) Zinkchlorid mit Chlorwasserstoff bildete sich keine Schicht, sondern es entstand ein anfangs schwach gelbroter, später tiefgrüner Brei. Er wurde mit Äther gespült (der Wasch-Äther enthielt 95% des angewandten Naphthol-äthers), in Wasser aufgenommen und die tiefgrüne wäßrige Lösung  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Das grüne, zähe Öl, das sich ausgeschieden hatte, wurde durch Ausäthern isoliert; es erstarrte zum Teil, als es mit wenig Petroläther durchgearbeitet wurde. Man brachte auf Ton und kochte dann die halbfeste Masse mit viel Petroläther aus; nach dem Verdunsten hinterblieben aus dem Petroläther schwach orange gefärbte, ganz trockne Kryställchen, die, aus Methanol umkrystallisiert, bei 77–79° schmolzen. Literatur-Angaben 78–79°<sup>32)</sup>, 81–82°<sup>33)</sup>. Ausbeute: 2.5% der Theorie.

Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthol und Chlorwasserstoff auf Trichloracetonitril: *p*-Trichloraceto-naphthol (4-Oxy- $\omega, \omega, \omega$ -trichloracetonaphthon),  $(Cl_3C \cdot CO)^1 \cdot C_{10}H_6 \cdot (OH)^4$ , und das Ketimid-Chlorhydrat.

a) In Abwesenheit von Zinkchlorid: 14.4 g  $\alpha$ -Naphthol, 14.5 g Trichloracetonitril und 10 ccm absol. Äther werden mit Chlorwasserstoff behandelt. Die Lösung färbt sich sofort orange, und nach wenigen Minuten beginnt sich ein zinnoberrotes, feines Krystallpulver auszuscheiden. Überläßt man die Lösung nunmehr sich selbst, so gesteht sie nach 15–30 Min.

<sup>32)</sup> Gattermann, Erhardt und Maisch, B. 23, 1208 [1890].

<sup>33)</sup> Keith, Ztschr. Krystallogr. Mineral. 19, 291 [1891].

zu einem Brei der hellen Krystallblättchen des Iminoäther-Chlorhydrates. Auch dann kann aus dem Gemisch noch das Ketimid-Chlorhydrat isoliert werden, weil letzteres in chlorwasserstoff-haltigem Äther bedeutend schwerer löslich ist als ersteres. Fügt man absol. Äther zu der Mischung, so kann bei hinreichendem Gehalt an Chlorwasserstoff die ganze Menge des ausgeschiedenen farblosen Körpers wieder in Lösung gebracht werden, während sich von dem roten Körper durch Äther-Zusatz im Gegenteile noch weitere Mengen ausscheiden. Besser aber unterbricht man den Versuch ca. 15 Min. nach Beginn, setzt dann Äther bis zur möglichst vollständigen Abscheidung des Ketimid-Chlorhydrates hinzu, saugt ab und wäscht mit absol. Äther nach.

Das Ketimid-Chlorhydrat bildet je nach Verteilungszustand ein orange-rotes, ziegelrotes oder tief zinnoberrotes Krystallpulver. Es ist eingeschmolzen unbegrenzt haltbar, an freier Luft aber je nach seinem Reinheitsgrade mehr oder minder zersetzlich: es zerfließt zu honiggelben Harztröpfchen, aus denen beim Anreiben mit Benzol das Keton (neben Ammoniumchlorid) erhalten wird. Das Chlorhydrat löst sich mit gelber Farbe in Alkohol und Eisessig, etwas auch in Aceton und Chloroform, merkwürdigerweise fast farblos in Pyridin.

An eine Reindarstellung des oben erwähnten farblosen Körpers, der an zweiter Stelle ausfällt und in dem das Iminoäther-Chlorhydrat zu vermuten ist, ist nicht zu denken, weil er, abgesehen von seiner Zersetzlichkeit, stets von dem roten Körper begleitet wird und nicht davon zu trennen ist, während ja letzterer ganz gut in ziemlich reinem Zustande isoliert werden kann.

b) In Anwesenheit von Zinkchlorid: 7.2 g  $\alpha$ -Naphthol, 8.0 g (= 1.1 Mol.) Trichlor-acetonitril, 15 ccm Äther und 3.5 g Zinkchlorid wurden mit Chlorwasserstoff gesättigt. Die Erscheinungen sind zunächst ganz dieselben wie beim  $\alpha$ -Naphthol-äther, aber es gelang auch beim gründlichen Durcharbeiten mit absol. Äther nur, eine halbste Masse zu erzielen. Nach der Zersetzung mit Wasser und dem Extrahieren mit Äther wurde aus dem Äther ein Sirup erhalten, der außerordentlich schwer krystallisierte und der mehrere Tage im Hochvakuum-Exsiccator belassen werden mußte, um fortschreitende Krystallisation zu erzielen. Die halbste Masse wurde dann für einige Tage auf Ton gegeben und schließlich im Soxhlet mit Benzin extrahiert. Aus dem Benzin kommt das Keton in großen, derben, blaßgelben Krystallen heraus. Schmp. nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Benzol 100–101° (Cap.). Es ist mit tiefgelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, mit gelber Farbe in verd. (ca. 5-proz.) alkoholisch-wäßriger Natronlauge, mit gelber, sofort grün werdender Farbe in ebenso schwacher wäßriger Natronlauge; die Färbungen in alkalischer Lösung verblassen in dieser Konzentration in wenigen Augenblicken. Haltbarer sind verdünnt-ammoniakalische Lösungen. Selbst äußerst verdünnte (z. B. 0.001-proz.) Lösungen, durch Eingießen von alkohol. Lösungen in viel Wasser bereitet, reagieren auf schwachen Alkali-Gehalt mit indicatorischer Empfindlichkeit durch starke Gelbfärbung. 1 Tropfen  $n/_{10}$ -Natronlauge genügt, um den Umschlag von (fast) farblos nach gelb zu bewirken. Das Keton ähnelt darin sehr dem *p*-Nitro-phenol, doch sind, im Gegensatz zu *p*-Nitro-phenol, auch die aller-verdünntesten alkalischen Lösungen des Oxy-ketons unbeständig, d. h. sie werden beim Stehen, wahrscheinlich unter Übergang in die Carbonsäure, entfärbt. Das Keton löst sich ferner fast farblos in hydroxyl-freien Medien, wie Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, deutlich gelb in hydroxyl-haltigen,

wie Alkoholen, nicht aber mit gelber Farbe in Eisessig, wie auch Mineralsäuren die Dissoziation und damit die gelbe Farbe in Alkohol zurückdrängen. Die Lösung in Pyridin ist stark gelb; Wasser und Petroläther lösen nicht.

0.1186 g Sbst.: 0.1761 g AgCl. —  $C_{12}H_7O_2Cl_3$ . Ber. Cl 36.75. Gef. Cl 36.73.

Die durch Zersetzung mit Natronlauge entstehende 4-Oxy-1-naphthoesäure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei langsamem Erhitzen bei 183—184° (unt. Zers.), in ein heißes Bad getaucht, bei 186—187° (unt. Zers.); Literatur-Angabe: 183—184° (unt. Zers.)<sup>34</sup>.

Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthol und Chlorwasserstoff auf Benzonitril: 4-Oxy-1-benzonaphthon-imid-Chlorhydrat und 4-Oxy-1-benzonaphthon,  $(C_6H_5.CO)^1 \cdot C_{10}H_6 \cdot (OH)^4$ .

a) In Abwesenheit von Zinkchlorid: Eine Lösung von 14.4 g  $\alpha$ -Naphthol und 10.3 g Benzonitril in 20 ccm absol. Äther wurde mit Chlorwasserstoff gesättigt. Sie nahm dabei nur langsam gelbe, später orangegelbe Färbung an und hatte auch nach 3 Tagen nur sehr geringe Mengen eines wohl krystallisierten Niederschlages abgesetzt. Beim reichlichen Verdünnen mit absol. Äther wurden weitere geringe Mengen ausgefällt; im ganzen wurden aber von dem Ketimid-Chlorhydrat nur etwa 3% der berechneten Menge erhalten.

Das Ketimid-Chlorhydrat bildet schön eigelbe Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff mit tiefgelber Farbe lösen; Wasser fällt aus der Lösung einen gelben Niederschlag. Stärkere (etwa 20-proz.) Natronlauge löst nicht auf, sondern fällt orangebraun (Natriumsalz des Ketimids?), verd. Laugen lösen mit gelber Farbe. Warmes Pyridin löst mit tiefgelber, verd. Essigsäure mit gelber Farbe. In Aceton, Chloroform, Eisessig, Äther und Benzol ist das Chlorhydrat unlöslich. Es löst sich in kaltem Wasser mehr als selbst in siedender verd. Salzsäure, und starke Salzsäure fällt aus der kalten wäßrigen Lösung den größten Teil wieder aus. In heißem Wasser ist es ganz gut löslich; die Lösung trübt sich nach kurzem Kochen und scheidet das Keton aus. Äther färbt sich beim Durchschütteln mit der wäßrigen Lösung gelb; mit starker Salzsäure kann man dem Äther das wahrscheinlich darin enthaltene freie Ketimid wieder entziehen.

0.2006 g Sbst.: 0.1045 g AgCl. —  $C_{17}H_{14}ONCl$ . Ber. Cl 12.50. Gef. Cl 12.89.

b) In Anwesenheit von Zinkchlorid: Wenn man zu einer Mischung von 14.4 g  $\alpha$ -Naphthol, 10.3 g Benzonitril, 10 ccm absol. Äther und 15 g Zinkchlorid Chlorwasserstoff leitet, so färbt sie sich sofort orange. In wenigen Augenblicken löst sich das meiste Zinkchlorid auf, wobei das Ganze zu einer homogenen, leuchtend orange, späterhin rotorange gefärbten, zähen Masse wird. Man läßt über Nacht unter Chlorwasserstoff-Druck stehen, befreit dann die Masse am Vakuum nach Möglichkeit von überschüssigem Chlorwasserstoff, wäscht etwa 4-mal durch längeres Durchschütteln mit nicht zu wenig absol. Äther (eventuell schwach erwärmen!) unveränderte Ausgangsmaterialien heraus, zersetzt mit Eis, äthert rasch noch einmal aus und kühlt dann mit Eis-Kochsalz ab, um die Abscheidung der gelben Kryställchen, die nach einiger Zeit beginnt, möglichst vollständig zu machen. Das Ketimid-Chlorhydrat kann auch schon beim Ausäthern ölig fallen,

<sup>34</sup>) Heller, B. 45, 675 [1912].

erstarrt aber beim Reiben und Abkühlen. Man saugt ab, wäscht kurz mit verd. Salzsäure und darauf mit Äther nach. Die Ausbeute beträgt dann rund 20% d. Th. Als man die wie oben hergestellte, mit Chlorwasserstoff gesättigte Masse 4—5 Stdn. in wohl verschlossener Druckflasche auf 60° erhitzte, wurden bei ähnlicher Aufarbeitung 39% Ausbeute erhalten.

Zur Überführung in das Keton wird das Ketimid-Chlorhydrat mit etwa der 100-fachen Menge Wasser 2—3 Stdn. gekocht, wobei die eigelbe Farbe des Produktes einer blaßgelben Platz macht. Das Keton zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Methanol den von Scholl und Seer<sup>35)</sup> angegebenen Schmp. 164—165° (Cap.).

Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthol, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff auf Benzylcyanid: *p*-Oxynaphthyl-benzyl-keton,  
 $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO)^1 \cdot C_{10}H_6 \cdot (OH)^4$ .

14.4 g  $\alpha$ -Naphthol, 11.7 g Benzylcyanid, 10 ccm absol. Äther und 15 g Zinkchlorid wurden mit Chlorwasserstoff behandelt. Bei der Auflösung des Zinkchlorids bildete sich keine Schicht, sondern eine stets homogene, zunächst gelbbraune, später olivgrüne Masse. Diese war zum Schluß so zähe, daß sie zunächst durch schwache Erwärmung etwas dünnflüssiger gemacht werden mußte, um ihr unverändertes Ausgangsmaterial einigermaßen gut mit Äther entziehen zu können (etwa 4-mal). Es wurde das Produkt dann mit Eiswasser zersetzt und mit Äther durchgeschüttelt, wobei 3 Schichten entstanden; die mittlere, ein zähes Öl, wurde nach Möglichkeit von der oberen ätherischen und der unteren, das Zinkchlorid enthaltenden, getrennt. Bei 1-stdg. Kochen mit Wasser nahm die Masse ziemlich feste Beschaffenheit an; sie wurde auf Ton vollends fest. Die anhaftende Phenyl-essigsäure wurde nunmehr mit Äther gut herausgewaschen und so eine Roh-Ausbeute an Keton von ca. 40% d. Th. erhalten; das Produkt besaß dann einen geringen Stickstoff-Gehalt (wohl durch Beimengung von Diphenyldiacetamid oder Phenyl-acetamid verursacht) und war nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol stickstoff-frei. 3-mal aus Methanol umkrystallisiert, zeigte das Keton den Schmp. 185—187°; es bildet gedrungene Krystalle (Würfel, Prismen, Platten) und löst sich in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe, in nicht zu starker Natronlauge mit hellgelber Farbe. Heiße Soda-Lösung nimmt es gleichfalls mit hellgelber Farbe auf; die Lösung scheidet in der Kälte den größten Teil wieder aus.

0.1972 g Sbst.: 0.5994 g CO<sub>2</sub>, 0.0960 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.41, H 5.38. Gef. C 82.90, H 5.45.

Einwirkung von  $\beta$ -Naphthol und Chlorwasserstoff auf Trichlor-acetonitril: Trichlor-acetimino- $\beta$ -naphthyläther-Chlorhydrat,  
 C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O.C(CCl<sub>3</sub>):NH, HCl, und  $\beta$ -Naphthyl-trichloracetat.

2.9 g  $\beta$ -Naphthol und 3.0 g Trichlor-acetonitril gaben, in 6 ccm absol. Äther gelöst, beim Sättigen mit Chlorwasserstoff keinerlei roten Körper (wie dies  $\alpha$ -Naphthol tut), sehr bald aber eine weiße Fällung, die abgesaugt, mit absol. Äther rasch gewaschen und kurze Zeit im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk getrocknet wurde.

0.2420 g Sbst. verbr. 7.18 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>ONCl<sub>4</sub>. Ber. Cl 10.92. Gef. Cl 10.52.

<sup>35)</sup> Scholl und Seer, A. **394**, 151 [1912], **398**, 86 [1913].

Nimmt man das Chlorhydrat in kaltem Wasser auf und äthert die Lösung sofort aus, so erhält man aus dem Äther  $\beta$ -Naphthyl-trichloracetat in farblosen Krystallen, die auch in Petroläther löslich sind. Nach 2-maligem Umkrystallisieren schmolz das Produkt bei 86—87°.

0.2502 g Sbst.: 0.3704 g AgCl. —  $C_{12}H_7O_2Cl_3$ . Ber. Cl 36.75. Gef. Cl 36.62.

Einwirkung von  $\beta$ -Naphthol, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff unter Druck auf Benzonitril: 2-Oxynaphthyl-phenyl-keton,  $C_6H_5.CO.C_{10}H_6.OH$  (2).

Eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Mischung von 14.4 g  $\beta$ -Naphthol, 10.3 g Benzonitril, 10 ccm Äther und 15 g Zinkchlorid wurde in einem Druckfläschchen 6 Stdn. auf 60° erhitzt. Nach dem Abkühlen fand sich ein orangebrauner Sirup vor, aus dem sich ein guter Teil des  $\beta$ -Naphthols ausgeschieden hatte. Es wurde 3-mal tüchtig mit absol. Äther durchgeschüttelt, worauf ein bröcklicher Brei zurückblieb. Die beim Zufügen von Eis entstandene klare Lösung wurde ausgeäthert, dann reichlich Wasser und Äther zugefügt und das zu Boden sinkende, orange gefärbte Öl isoliert. Es wurde der Wasserdampf-Destillation unterworfen: reichliche Mengen von Benzoesäure-äthylester gingen über, der schmierige Destillations-Rückstand wurde durch Ausäthern isoliert, worauf er langsam krystallisierte. Man trocknete auf Ton, nahm in Lauge auf, filtrierte vom Ungelösten, fällte mit Säure und krystallisierte 3-mal aus Methanol. Das Keton bildete dann blaßgelbe, zarte Kryställchen vom Schmp. 141°, war also identisch mit dem von Perrier<sup>36)</sup> aus  $\beta$ -Naphthol und Benzoylchlorid erhaltenen. Die Ausbeute war sehr gering; die Menge des ganz rohen Produktes betrug nur 4% der berechneten. In welcher Stellung das Benzoyl sich befindet, konnte weder von Perrier, noch von uns mit Sicherheit bestimmt werden. Die Vermutung spricht am ehesten für eine 3-Stellung.

### Versuche zur Darstellung von Ketonen durch Umlagerung.

1. 10 g Trichlor-acetimino-phenyläther-Chlorhydrat<sup>3)</sup> wurden in einem Destillierkolben dargestellt, mit Petroläther gewaschen, am Vakuum trocken gesaugt und dann erhitzt. Das Chlorhydrat schmolz bei ca. 100° Bad-Temperatur; dabei entwichen Ströme von Chlorwasserstoff, und bei stetig bis 180° steigendem Thermometer destillierten Trichlor-acetonitril und Phenol ab. Der geringe braune Rückstand lieferte bei der Zersetzung mit heißer Natronlauge Chloroform, was aber auf Gehalt an trimerem Nitril zurückzuführen ist. *p*-Oxy-benzoesäure konnte nicht isoliert werden.

2. 10 g Iminoäther-Chlorhydrat wurden im zugeschmolzenen Rohr 5 Stdn. auf 100—200° erhitzt. Beim Öffnen entwichen große Mengen Chlorwasserstoff unter starkem Druck. Der braune Rohrinhalt erstarrte darauf zu einem Krystallbrei; die Krystalle konnten mit Petroläther leicht herausgelöst werden, sie erwiesen sich als trimeres Trichlor-acetonitril (Schmp. 92—94°). Der übrige Teil des Rohrinhalts ging in Alkali mit roter Farbe völlig in Lösung, *p*-Oxy-benzoesäure konnte aber nach dem Ausfällen des Phenols und harziger Produkte durch Kohlensäure nicht aus der Lösung isoliert werden.

3. 10 g Iminoäther-Chlorhydrat wurden mit 7.5 g (= 1.5 Mol.) Zinkchlorid 5 Stdn. auf 100—200° im Rohr erhitzt. Beim Öffnen nur geringer HCl-Druck; dem braunen Rohrinhalt konnte nach dem Versetzen mit Wasser diesmal statt des trimeren Nitrils (das freilich auch in geringer Menge entstanden war) viel Phenyl-trichloracetat mit Petroläther entzogen werden. Die übrige, stark braune, harzige Masse wurde in

<sup>36)</sup> Perrier, Compt. rend. Acad. Sciences **116**, 1141 [1893].

<sup>37)</sup> J. Houben, B. **59**, 2884 [1926].

Natronlauge gelöst, mit Kohlensäure gefällt, ausgeäthert, angesäuert und wieder ausgeäthert. Dabei wurde eine Spur einer Säure erhalten, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 206—209° schmolz. Misch-Schmp. mit einer bei 209—210° schmelzenden Probe von *p*-Oxy-benzoesäure 207—210°.

4. 10 g Phenyl-trichloracetat (durch 4-stdg. Sieden von Acetylchlorid und Phenol bereitet und durch Vakuum-Fraktionieren gereinigt, Sdp.<sub>14</sub> 125—126°) wurden mit 10 g Zinkchlorid 4 Stdn. auf 120—140° (Bad) erhitzt. Mit Petroläther konnten 9.5 g Ausgangsmaterial extrahiert werden. Äther löste darauf aus dem Zinkchlorid geringe Mengen eines orangegefärbten Sirups mit grünem Oberflächenschimmer, der in Alkali mit roter Farbe löslich war. *p*-Oxy-benzoesäure konnte aus ihm nicht isoliert werden.

### 311. William Küster und Georg Koppenhöfer: Über die Synthese eines porphyrin-ähnlichen Stoffes.

[Aus d. Laborzt. für organ. u. pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 11. Juli 1927.)

Bei der Einwirkung von naszierendem Chlor auf in Eisessig suspendiertes Bilirubin wurde einst<sup>1)</sup> ein „Hexachlor-rubilinsäure“ genannter Stoff in 50-proz. Ausbeute erhalten, dessen Konstitution zwar nicht aufgeklärt werden konnte, der aber allem Anscheine nach die beiden mit Propionsäure-Resten substituierten Pyrrol-Kerne des Bilirubins noch enthielt, während die beiden „basischen“ Pyrrol-Kerne desselben wegoxydiert worden waren. Bei gleicher Behandlung lieferte Hämin ein äußerst kompliziert zusammengesetztes Gemenge von Stoffen, dessen völlige Auftrennung noch nicht gelungen ist. Es war daher von Interesse, auch Pyrrol-Derivate bekannter Konstitution der Einwirkung von aus Salzsäure und Wasserstoffperoxyd entwickeltem Chlor auszusetzen, wobei bei Verwendung des 3.5-Dimethyl-2.4-dicarbäthoxyl-pyrrols ein Tetrachlor-Substitutionsprodukt C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NCl<sub>4</sub> erhalten wurde. Ersatz der Salzsäure durch Bromwasserstoff lieferte ein Dibrom-Substitutionsprodukt C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NBr<sub>2</sub>.

Ein bemerkenswertes Resultat wurde dann aber erhalten, als an Stelle des Knorr'schen Pyrrols die durch alkalische Verseifung daraus entstehende 3.5-Dimethyl-4-carbäthoxyl-pyrrol-2-carbonsäure verwendet wurde. Auch hier wurde in Eisessig-Suspension gearbeitet und nach Zugabe 66-proz. Bromwasserstoffsäure und einiger Kubikzentimeter Perhydrol ein intensives Porphyrin-Spektrum beobachtet. Es ist dann auch gelungen, den hier entstandenen Stoff mit 75-proz. Ausbeute in Bezug auf das eingesetzte Pyrrol-Derivat im krystallisierten Zustande zu erhalten. Die Analyse weist auf die Zusammensetzung nach der Formel C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>4</sub> hin, wonach ein 1.3.5.7-Tetracarbäthoxyl-2.4.6.8-tetrabrom-methylporphin vorliegen könnte, was auch dadurch erhärtet erscheint, daß bei längerer Einwirkung des naszierenden Broms ein Abbau stattfindet, der zu einem in fächerartig angeordneten Nadeln krystallisierenden Stoff C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>NBr führt, der sehr wohl als ein Brommethyl-carbäthoxyl-maleinimid aufgefaßt werden kann.

Wenn nun auch die Molekulargewichts-Bestimmungen in Chloroform für das Vorliegen eines Porphyrins sprechen, so sind doch auch Zweifel an der Porphyrin-Natur unseres Stoffes dadurch gegeben, daß ein Spektrum

<sup>1)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **121**, 110 [1922].