

wir z. B. durch tagelanges Schütteln des Ketons mit starkem wäßrigem Ammoniak, Aufstreichen auf Ton und Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen, chlor-freien, stark stickstoff-haltigen Blättchen, die in der Capillare bei 192—195° schmolzen. Die erwähnten Autoren geben 191—192° bzw. 194—195° für das Gemisch an.

Phenyl-glyoxal-dimethylacetal, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OCH_3)_2$: Mischt man 5.7 g ω -Dichlor-acetophenon mit einer Lösung von 0.07 g ($\frac{1}{10}$ Äquiv.) Natrium in Methanol, so läßt die Alkalinität nach kurzer Zeit stark nach, und man kann Abspaltung von Chlor-Ionen, nicht dagegen Bildung von Methylenechlorid oder von Methylbenzoat beobachten. Fügt man weitere 1.3 g in Methanol gelöstes Natrium hinzu, so daß jetzt 2 Äquiv. Natrium vorhanden sind, so findet unter Selbsterwärmung starke Abscheidung von Kochsalz statt. Nach 1-tägigem Stehen, Ansäuern und Ausäthern erhält man 3.3 g = 61% d. Th. an Phenyl-glyoxal-dimethylacetal, ein chlor-freies, fast farbloses Öl vom Sdp.₁₃ 110—114°.

0.2223 g Subst.: 0.5418 g CO_2 , 0.1358 g H_2O .

$C_{10}H_{12}O_3$ (180.1). Ber. C 66.63, H 6.74. Gef. C 66.47, H 6.84.

Kaliumacetat in Methanol ist in der Kälte selbst bei tagelangem Stehen ohne Einfluß auf das Dichlor-acetophenon, während in der Hitze nach Gautier¹⁸⁾ langsam, aber schließlich quantitativ, das Chlor herausgerissen wird.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

432. J. Houben: Kernsynthese von Ketimiden und Ketonen durch Kondensation von Nitrilen mit aromatischen und heterocyclischen Verbindungen, III. Mitteil.: J. Houben und Walter Fischer: Synthesen mit Diphenyläther, Benzol, gechlorten Benzol-Kohlenwasserstoffen und 2-Methyl-indol. Nitro- und Amino-aryl-ketone.

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

(Eingegangen am 22. August 1931.)

In Fortsetzung unserer Arbeiten über die Houbensche Keton-Synthese¹⁾ haben wir die Methodik des Kondensations-Verfahrens Schritt für Schritt so weit verbessert, daß wir Aufgaben, die früher die größten Schwierigkeiten bereiteten, glatt lösen konnten.

Dazu gehört z. B. die Kernkondensation von Diphenyläther mit Trichlor-acetonitril, die, mit Zinkchlorid-Chlorwasserstoff in Äther vorgenommen, nur winzige Mengen des Ketons ergeben hatte, so daß das Verfahren praktisch hier nicht in Frage kam. Dies ist, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, gründlich anders geworden, seit wir sowohl das Kondensationsmittel, Zinkchlorid, als auch das Lösungsmittel, Äther, durch geeignetere Stoffe, Aluminiumchlorid und Chlor-benzol, ersetzt haben.

Von Nitrilen haben wir jetzt auch das Dichlor-acetonitril herangezogen, und zwar mit recht gutem Erfolge. Es interessierte uns nicht nur der Vergleich der [Di-] mit den [Trichlor-methyl]-ketonen, sondern auch der entsprechenden Ketimide, seitdem wir in der katalytischen Hydro- und Alkoholyse der [Trichlor-methyl]-ketone²⁾ und der katalytischen Spaltung

¹⁸⁾ Ann. Chim. Phys. [6] 14, 345 [1888].

¹⁾ II. Mitteil. s. B. 68, 245 [1930].

²⁾ B. 64, 240 [1931].

der Trichlor-ketimine³⁾ neue, methodisch unlegbar wichtige Reaktionen aufgefunden haben.

Es ergaben sich gegenüber den Trichlorverbindungen bemerkenswerte Unterschiede: Die Kohlenstoffkette wird weder bei den Dichlor-ketonen, noch bei den zugehörigen Ketiminen durch Alkalien abgebaut, bei den erstgenannten aber immerhin unter Entziehung des Chlors wesentlich verändert, wie wir an dem Übergang des ω,ω -Dichlor-acetophenons in Mandelsäure sehen⁴⁾. An diesem Übergang beteiligen sich die Ketimine, sobald die Bedingungen für ihre Umwandlung in die zugehörigen Ketone gegeben sind, während sie unter den Bedingungen der Nitril-Spaltung der Trichlor-ketimine eine analoge Zersetzung wie diese nicht erleiden.

Wir vermuten, daß das Verhalten der [Dichlor-methyl]-ketone den Alkalien gegenüber in Parallele zu setzen ist demjenigen der Monohalogenyl-acylamide, das heißt, daß bei ersteren eine ähnliche Umlagerung vor sich geht wie bei den Monohalogenyl-acylamiden im Hofmannschen Abbau, und daß anderseits das Verhalten der Dihalogenyl-acylamide vielleicht eine Parallele zeigt zu der von uns entdeckten katalytischen Hydrolyse und Alkoholyse der [Trihalogen-methyl]-ketone, worüber wir zur Zeit Versuche machen. Denn es will uns scheinen, daß die Neigung zur Abspaltung von Chloroform aus [Trichlor-methyl]-ketonen den analogen Vorgang bei *N*-Dihalogenyl-amiden, also deren katalytische Alkoholyse (und Hydrolyse) im Sinne der Gleichung: $R.CO.NCl_2 + CH_3.OH = R.CO.OCH_3 + HNCI_2$, in den Bereich der Möglichkeit rückt.

Weiterhin haben wir unsere Keton-Synthese jetzt auch auf die gechlorten Benzol-Abkömmlinge ausgedehnt, bei diesen aber zwar keine Unzugänglichkeit gegenüber der Reaktion, wohl aber, vielleicht mit Ausnahme des *o*-Chlor-toluols, einen starken Widerstand gefunden, der sich in der bisher noch recht geringen Ausbeute an Ketonen zu erkennen gibt.

Bemerkenswert ist hier, wenigstens beim *o*- und *m*-Chlor-toluol, die Erscheinung, daß die sonst nach *para* dirigierende Kraft der Methylgruppe unter dem Einfluß des Chlors bzw. im Wettbewerb mit diesem, sei das Halogen nun *o*- oder *m*-ständig, zu einer *m*-Substitution führt in sozusagen widerwilliger und deshalb im Ausmaß beschränkter Reaktion. Die Begünstigung der Kondensation durch die Methylgruppe zeigt sich aber auch hier. Denn das methyl-freie Chlor-benzol gibt von allen bisher untersuchten halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen die allerschlechteste Ausbeute.

Sehr glatt gelang die Kondensation mit 2-Methyl-indol, was nach den in der Pyrrol-Reihe von Hans Fischer⁵⁾ und auch von R. Seka⁶⁾ mitgeteilten Beobachtungen nicht Wunder nimmt. Es sei hier schon bemerkt, daß sich das erhaltene 3-[Trichlor-acetimino]-2-methyl-indol nach der von uns kürzlich beschriebenen katalytischen Methode der Nitril-Spaltung mit 95% Ausbeute in das 3-Cyan-2-methyl-indol überführen ließ.

Infolge der glatten Nitrierbarkeit der [Trichlor-methyl]-ketone sind die entsprechenden *m*-Nitro-ketone leicht zugängliche Verbindungen geworden, wie unten durch die Darstellung des *m*-Nitro- ω -trichlor-acetophenons

³⁾ B. 63, 2464 [1930]. ⁴⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung, B. 64, 2644 [1931].

⁵⁾ z. B. Hans Fischer, Schneller u. Zerweck, B. 55, 2393, 2394ff. [1922]; Hans Fischer, Weise u. Schubert, B. 56, 1196, 1197 [1923] (hier in 14. Zeile v. u. ein Druckfehler: statt Acetonitril muß stehen Chlor-acetonitril). ⁶⁾ B. 56, 2058 [1923].

und des 2-Nitro-4-trichloraceto-toluols gezeigt wird. Damit rücken auch die zugehörigen Aminoderivate in den Bereich synthetischer Verwendbarkeit ein. Für die Ausführung der Reduktion ist in der Überführung des *m*-Nitro-trichlor-acetophenons in das *m*-Amino-keton ein Beispiel gegeben.

Mangelhafte Ergebnisse hatten zunächst unsere Versuche zur Halogenierung unserer Ketone. Wir hoffen aber, durch Anwendung weniger gewalttätiger Reaktions-Bedingungen auch hier zum Ziele zu kommen.

Beschreibung der Versuche.

p-Phenoxy- ω -trichlor-acetophenon durch Kernkondensation von Diphenyläther mit Trichlor-acetonitril.

Die Überlegenheit des Aluminiumchlorids als Kondensationsmittel über das Zinkchlorid zeigt sich augenfällig bei der Kondensation von Trichlor-acetonitril mit Diphenyläther. Denn während Zinkchlorid in Äther nur Spuren des Kondensationsproduktes ergeben hatte⁷⁾, lieferte Aluminiumchlorid eine Keton-Ausbeute von 70% d. Th. Eine Mischung von 20 g Aluminiumchlorid, 10 ccm Chlor-benzol, 8,5 g Diphenyläther und 10 ccm Trichlor-acetonitril wird mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Anfangs wird wenig Chlorwasserstoff aufgenommen, später unter Gelb- und Braunfärbung und unter Selbsterwärmung viel mehr. Nach 2 Tagen gießt man in Wasser, kocht auf, äthert aus, wäscht den ätherischen Auszug 2-mal mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Im Vakuum der gewöhnlichen Wasserstrahl-Pumpe ist das Keton nicht gut destillierbar; im 0,3-mm-Vakuum geht es bei 172–174° als hellgelbes Öl über.

0,3348 g Sbst.: 0,4550 g AgCl.

$C_{14}H_9O_2Cl_3$ (315,5). Ber. Cl 33,73. Gef. Cl 33,62.

Zur genauen Ausbeute-Bestimmung benutzte man die Überführung in die zugehörige *p*-Phenoxy-benzoesäure, indem $\frac{1}{5}$ obiger ätherischer Lösung von Äther befreit und mit Alkalilauge gekocht wurde. Nach der Auflösung des Ketons wurde ausgeäthert und die wäßrige Lösung angesäuert. Man erhielt 1,5 g *p*-Phenoxy-benzoesäure, die schon in ungereinigtem Zustande in der Capillare bei 156–159° schmolz. In der Literatur ist 159,5° angegeben⁸⁾. Anzeichen einer Substitution auch des zweiten Phenylkerns fanden sich nicht. Auf die Isolierung des Ketimins wurde vorläufig verzichtet.

ω -Dichlor-acetophenon durch Kernkondensation von Benzol mit Dichlor-acetonitril.

Zur Darstellung des von uns benötigten ω -Dichlor-acetophenons⁹⁾ haben wir die Kondensation von Benzol mit Dichlor-acetonitril durchgeführt und dieses Nitril der Kondensation ähnlich zugänglich gefunden wie das Trichlorderivat. 39 g Aluminiumchlorid, 20 ccm Benzol und 4 ccm Dichlor-acetonitril wurden unter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt, wobei sich die Mischung sehr ähnlich derjenigen mit Trichlor-acetonitril verhielt. Am nächsten Tage wurden weitere 4 ccm Nitril zugesetzt und nach 5 Tagen in üblicher Weise aufgearbeitet. Man erhielt 15,6 g Dichlor-acetophenon =

⁷⁾ J. Houben u. Walter Fischer, B. 60, 1770 [1927].

⁸⁾ Klepl, Journ. prakt. Chem. [2] 28, 199; zitiert nach Beilstein, IV. Aufl., 10, 157.

⁹⁾ s. J. Houben u. Walter Fischer, B. 64, 2644 [1931].

83 % d. Th. Es sott bei 14 mm und 128—129°. Schneller, ergiebiger und billiger ist die Darstellung durch Chlorieren des Acetophenons, wobei ungefähr 100 % d. Th. an Dichlor-acetophenon erhalten werden können.

ω -Dichlor-acetophenon-imin: Ein ähnlich wie oben angesetzter Versuch wurde folgendermaßen aufgearbeitet: Man verdünnte das Reaktionsgut unter Eiskühlung mit etwa 100 ccm absol. Äther und turbinierte diese Lösung im Laufe von 8 Min. in 1000 ccm 8-proz., bestens gekühlte Natronlauge ein. Sofort wurde 2-mal mit eisgekühltem Äther ausgeschüttelt, vom Schlamm abfiltriert, auf Natriumsulfat gegossen und damit geschüttelt, nach dem Trocknen im Vakuum destilliert. So wurde ein Gemisch von 41.5% Imin mit 58.5% Keton erhalten. Das Imin ist gegen Alkali überraschend beständig, was seine Trennung vom Keton ermöglicht. Es wurden z. B. 5.5 g des Gemisches 5 Min. mit 100 ccm 2-n. Natronlauge kräftig geschüttelt, dann angesäuert und ausgeäthert. Im Wasser fand man dann genau so viel Chlor-Ionen, wie der vorhanden gewesen Keton-Menge entsprachen. Die ätherische Lösung gab bei der Destillation 2 g Imin, das aber auch noch nicht ganz rein, vielmehr, wie die Stickstoff-Bestimmung zeigte, 94.5-proz. war. Auch gegenüber sorgfältig getrocknetem Ätzkali-Pulver unter Äther erwies sich das Imin als beständig. Aus Gemischen mit Keton wurde auch so wieder das Keton als Mandelsäure herausgeholt, während das Imin unzersetzt in Lösung blieb. Auch eine Spaltung analog der von uns bei den Trichlor-ketiminen beschriebenen¹⁰⁾ war bei dem dichlorierten Imin nicht zu beobachten, Benzonitril dementsprechend nicht zu fassen. Kocht man das Imin erst einige Minuten mit verd. Salzsäure und dann erst einige Minuten mit verd. Lauge, so entsteht rasch und glatt Mandelsäure.

Imin roh (nach der 1. Destillation). 0.3260 g Sbst.: 8.80 ccm N (18°, 754 mm Hg, 33-proz. KOH.) — $C_8H_7NCl_2$ (188.0). Ber. N 7.45. Gef. N 3.09 = 41.5% Imin-Gehalt.

Imin gereinigt. 0.2540 g Sbst.: 15.60 ccm N (20°, 763 mm Hg, 33-proz. KOH.) — Ber. N 7.45, Gef. N 7.03 = 94.5% Imin-Gehalt.

ω -Dichlor-acetophenon-imin-Chlorhydrat entsteht aus reinem oder rohem Imin durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösug. Dabei fällt ein weißes, hygroskopisches Pulver ohne charakteristische Eigenschaften aus, das stimmen- den Chlor-Gehalt zeigt.

0.2140 g Sbst. verbraucht. 9.57 ccm n_{10} -NO₃-Ag-Lösung.

$C_8H_8NCl_3$ (224.5). Cl-Ion ber. 15.80, gef. 15.86.

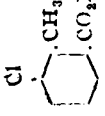
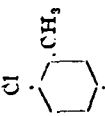
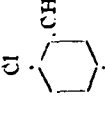
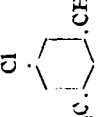
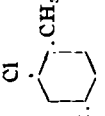
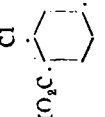
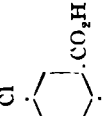
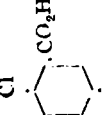
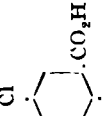
Kondensation gechlorter Benzol-Kohlenwasserstoffe mit Trichlor-acetonitril.

Am schlechtesten von den gechlorten Benzol-Abkömmlingen reagierte bis jetzt das Chlor-benzol, weshalb wir es als Lösungsmittel bei unseren Kondensations-Versuchen bevorzugen. Aber auch die gechlorten Toluole lieferten, verglichen mit Benzol und Toluol, nur sehr geringe Ausbeuten:

Benzol	70 %	<i>o</i> -Chlor-toluol	40%
Toluol	93 %	<i>m</i> -Chlor-toluol	15%
Chlor-benzol	3.5%	<i>p</i> -Chlor-toluol	5%

Und selbst um diese zu erzielen, erwies sich eine Vermehrung des Kondensationsmittels und eine Erhöhung der Temperatur als notwendig. Wir

¹⁰⁾ B. 64, 2464 [1930].

o-Chlor-toluol		m-Chlor-toluol		p-Chlor-toluol	
Cl		159°	Cl		172°
Cl		209°	Cl		178°
Cl		196°	Cl		155°
Cl		167°	Cl		167°
Cl		137°			137°
Schmp. 159°		Schmp. 172°		Schmp. 167°	
Gefunden: 209,5° (korr.)		Gefunden: 167—171°		Gefunden: 125—135°, 137—152°, 150—160°.	

arbeiteten durchweg mit 26 g (= 4 Mol.) Aluminiumchlorid, 10 ccm des gechlorten Kohlenwasserstoffs und 5 ccm Trichlor-acetonitril bei Temperaturen von 80—100°, bei welchen schon Zersetzungen beginnen, die eine stärkere Erhöhung der Temperatur verbieten. Einzig beim *o*-Chlor-toluol erhielten wir auch bei Raumtemperatur durch 5-tägiges Stehenlassen Ausbeuten von immerhin 32% d. Th. Eine Vorschrift geben wir im folgenden nur für die Kondensation des *o*-Chlor-toluols, dem einzigen der gechlorten Kohlenwasserstoffe, bei welchem das Keton als solches isoliert wurde. Bei den andern wurde die Ausbeute durch Überführung des Kondensationsprodukts in die zugehörige Carbonsäure bestimmt. Beim Chlor-benzol kommt nur die *p*-Chlor-benzoessäure in Frage, die in der Tat erhalten und durch den Schmp. 234—238° (Cap.) — in der Literatur finden sich 243° und 236—237° angegeben¹¹⁾ — identifiziert wurde, während bei den 3 Chlor-toluolen verschiedene Isomere entstehen können, die mit ihren Schmelzpunkten und den bei den Reaktionsprodukten tatsächlich gefundenen hier zusammengestellt sind (vergl. Tabelle).

Hiernach ist beim *o*-Chlor-toluol auffallenderweise die Parastellung zum Chlor besetzt worden. Analog scheint beim *m*-Chlor-toluol ebenfalls die Parastellung zum Chlor besetzt worden und eine *p*-Chlor-*o*-methylbenzoessäure entstanden zu sein. Beim *p*-Chlor-toluol sind aber zweifellos die zwei isomeren Säuren, die *o*-Chlor-*m*-methyl- und die *m*-Chlor-*o*-methylbenzoessäure, entstanden. Denn beim Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Methanol stieg der Schmelzpunkt von 125—135° auf 150—160°.

p-Chlor-*m*-methyl- ω -trichlor-acetophenon aus *o*-Chlor-toluol und Trichlor-acetonitril: Eine Mischung aus 26 g Aluminiumchlorid, Gaspelchen, 10 ccm *o*-Chlor-toluol und 5 ccm Trichlor-acetonitril wurde an einen Chlorwasserstoff-Entwickler (Kipp) angeschlossen und unter häufigem Umschütteln bei 80—90° Badtemperatur 2 Tage lang mit Chlorwasserstoff gesättigt. Man goß dann auf Eis, kochte kurz auf, ätherte aus, verjagte den Äther, nahm in Petroläther auf, filtrierte vom

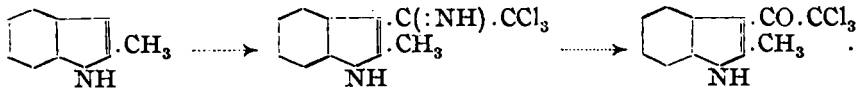
¹¹⁾ vergl. Beilstein, IV. Aufl., 9, 340.

ausgeschiedenen Trichlor-acetamid ab und destillierte im Vakuum. Dabei gingen 5.4g Keton = 40% d. Th. beim Sdp.₁₁ 155—160° als farbloses Öl über.

0.1306 g Subst.: 0.2770 g AgCl.

$C_9H_8OCl_4$ (271.8). Ber. Cl 52.19. Gef. Cl 52.47.

Kondensation von 2-Methyl-indol mit Trichlor-acetonitril zu 3-Trichloracetimino-2-methyl-indol:



26 g 2-Methyl-indol wurden in 100 ccm Chloroform gelöst, mit 22 ccm Trichlor-acetonitril versetzt und unter Wasser-Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Die gelbbraun werdende Lösung schied schon nach kurzer Zeit große gelbe Krystallbüschel aus. Nach 24 Stdn. wurden diese abgesaugt, mit Chloroform, dann mit Petroläther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet. Das 3-Trichloracetimino-2-methyl-indol-Chlorhydrat-Chloroform ist ein leuchtend gelbes, 1 Mol. Krystall-Chloroform enthaltendes, luft-beständiges Pulver, das in einer Ausbeute von 77 g = 90% d. Th. erhalten wurde. In der Capillare zersetzt es sich gegen 210°.

0.3885 g Subst. verbraucht. 9.33 ccm $n/10$ -AgNO₃-Lösung.

$C_{12}H_{11}N_3Cl_7$ (431.2). Cl-Ion ber. 8.22, gef. 8.52.

Bei 100° im Vakuum über Phosphorpenoxyd verliert die Substanz 1 Mol. Chloroform, ohne ihre Farbe zu ändern: 0.1918 g Subst. verloren bei 100° im Vakuum über Phosphorpenoxyd 0.0530 g. Ber. für 1 CHCl₃ 27.68, gef. 27.63% Gewichtsverlust. — 0.1388 g der chloroform-freien Substanz verbraucht. 4.42 ccm $n/10$ -NO₃Ag-Lösung.

$C_{11}H_{10}N_3Cl_4$ (311.9). Cl-Ion ber. 11.32, gef. 11.29.

3-Trichloracetimino-2-methyl-indol: 10.8 g feinst gepulverten Chlorhydrats werden in 200 ccm eis-kochsalz-gekühltem Äther suspendiert und mit einer Lösung von 10 g Kalicarbonat in 150 ccm Wasser rasch und heftig durchgeschüttelt. Ohne auf kleine Klümpchen ungelösten Chlorhydrats Rücksicht zu nehmen, trennt man die beiden Schichten rasch, filtriert die obere und schüttelt das Filtrat einige Stunden auf der Maschine mit Natriumsulfat. Nach möglichst weitgehender Entfernung des Äthers im Vakuum erstarrt der Rückstand vollständig. Er wird aus Benzin umkrystallisiert und stellt dann reines Ketimin vor, das in der Capillare bei 133—134° schmilzt, farblos, in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Äther und auch etwas löslich in konz. Salzsäure ist.

0.1319 g Subst.: 11.50 ccm N (18°, 762 mm Hg, 33-proz. KOH).

$C_{11}H_9N_2Cl_3$ (275.5). Ber. N 10.17. Gef. N 10.09.

3-Trichloraceto-2-methyl-indol: Das Keton erhält man aus dem Ketimin quantitativ durch Verkochen mit Wasser oder Salzsäure. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol schmilzt es in der Capillare bei 166.5°. Es ist unlöslich in heißem Wasser und löst sich mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure.

0.2813 g Subst.: 0.4380 g AgCl.

$C_{11}H_8ONCl_3$ (276.5). Ber. Cl 38.47. Gef. Cl 38.52.

Beim Kochen des Ketons mit verd. Alkalilauge entsteht in guter Ausbeute die 2-Methyl-indol-3-carbonsäure, die in der Capillare bei 174° unt. Zers. schmilzt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt sie meist stark rosa gefärbt aus, nach Behandlung der alkalischen Lösung mit Tierkohle jedoch rein weiß. B. Oddo¹³⁾ hat sie aus 2-Methyl-indol-3-magnesiumbromid und Kohlensäure gewonnen. Die katalytische Alkoholyse des Ketons zum 2-Methyl-indol-3-carbonsäure-äthylester ist in der voranstehenden Arbeit¹³⁾ beschrieben.

m-Nitro- ω -trichlor-acetophenon durch Nitrierung von ω -Trichlor-acetophenon.

15 g Trichlor-acetophenon, dargestellt aus Benzol durch Kondensation mit Trichlor-acetonitril¹⁴⁾, wurden in etwa 45 ccm rauchende Salpetersäure mit solcher Geschwindigkeit eingetropft, daß sich die Flüssigkeit auf etwa 50° erwärmte. Man ließ die hellgelbe Lösung noch 1 Stde. stehen, goß in viel Wasser, ätherte aus, entsäuerte den Äther durch Sodalösung, trocknete sorgfältig mit Natriumsulfat, verdampfte und destillierte den Rückstand im Vakuum. So erhielt man das Keton als gelbe Flüssigkeit vom Sdp.₁₈ 192–193° und Sdp.₂₆ 200–201° in einer Ausbeute von 17.3 g = 96% d. Th.

Auf eine vollständige Elementaranalyse der noch unbekanntenen Verbindung wurde verzichtet, weil sich ihre chemische Konstitution ohne weiteres aus der Spaltung mit Alkali ergibt, die glatt und quantitativ zur *m*-Nitrobenzoesäure führt. Doch wurde eine Stickstoff-Bestimmung ausgeführt.

0.2266 g Stbst.: 0.7 ccm N (21°, 756 mm Hg, 33-proz. KOH).

$C_8H_4O_3NCl_3$ (268.4). Ber. N 5.22. Gef. N 5.35.

Die erhaltene *m*-Nitro-benzoesäure schmolz in der Capillare bei 137–141°, während in der Literatur¹⁵⁾ 140–141° angegeben ist. Sie schmolz auch entsprechend Mulders Beobachtung unter heißem Wasser und schmeckte zum Unterschiede von der *o*-Nitro-säure nicht süß. Die *p*-Nitro-säure kommt schon wegen ihres hohen Schmelzpunktes von 238° nicht in Betracht. Obiges Keton kann also nur das *m*-Nitro- ω -trichlor-acetophenon sein.

m-Amino- ω -trichlor-acetophenon: 8.0 g des *m*-Nitro-ketons wurden in eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von 20 g Stannochlorid (wasser-frei, geschmolzen) in 25 ccm Alkohol gegossen. Man kühlte die sich stark erwärmende Mischung von Zeit zu Zeit mit Wasser und goß nach 1/2 Stde., als keine Stanno-Ionen mehr nachweisbar waren, in nicht zu stark verdünnte Salzsäure, so daß eine klare, hellgelbe Lösung entstand, die von geringen Mengen eines zähen, nicht in Lösung zu bringenden Öles durch Filtration getrennt wurde. Nach der Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff in der Hitze engte man das Filtrat im Vakuum stark ein, wobei 1.8 g eines schneeweißen Chlorhydrats als erste, 1.3 g als zweite Fraktion zu gewinnen waren, während die Mutterlauge nach fast völligem Eindunsten im Vakuum-Exsiccator noch 1.4 g eines weniger reinen Produktes lieferte. Die Gesamt-Ausbeute betrug also 4.5 g = 60% d. Th. Das Chlorhydrat ist ein weißes, heftig zum Niesen reizendes Pulver, das durch Verlust geringer Mengen

¹³⁾ Gazz. chim. Ital. 42, I 361 [1912]; C. 1912, II 194.

¹⁴⁾ Houben u. Fischer, B. 64, 2640 [1931].

¹⁴⁾ Houben u. Fischer, Journ. prakt. Chem. [2] 123, 318 [1929].

¹⁵⁾ vergl. Beilstein, IV. Aufl., 9, 376.

Chlorwasserstoff leicht gelbstichig wird. Denn das freie Amino-keton ist gelb. In Wasser löst sich das Chlorhydrat nur teilweise, da rasch Hydrolyse unter Abscheidung des freien Amino-ketons stattfindet. Dieses letztere, durch Versetzen der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit Sodalösung und Ausäthern erhältlich, ist ein gelbes, so wenig basisches Öl, daß es selbst aus schwach mineralaurer Lösung zum Teil ausgeäthert werden kann.

0.2048 g Subst.: verbraucht. 7.23 ccm n_{10} -NO₃Ag-Lösg.
C₈H₇ONCl₄ (274.9). Cl-Ion ber. 12.90, gef. 12.52.

Schüttelt man das Chlorhydrat mit etwa 15-proz. Natronlauge, so erfolgt schon bei Zimmer-Temperatur rasche Auflösung unter Entwicklung von Chloroform, wobei die Lösung von tiefgelb nach matt bräunlichgelb umschlägt. Die freie *m*-Amino-benzoessäure wurde durch Ansäuern mit Essigsäure und Ausäthern erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmolz sie in der Capillare bei 168–172°, während in der Literatur¹⁶⁾ für die *m*-Säure 174°, für die Anthranilsäure 144–145° und für die *p*-Amino-benzoessäure 186–187° angegeben ist. Es kann um so weniger zweifelhaft sein, daß die *m*-Säure vorlag, als sie, in wäßrigem Alkohol gelöst, nicht die geringste Fluorescenz zeigte.

2-Nitro-4-trichloraceto-toluol.

Das 4-Trichloraceto-toluol¹⁷⁾ reagiert mit rauchender Salpetersäure anscheinend noch heftiger als das Trichloraceto-benzol. 5.5 g des Ketons wurden nach dem Zusammengeben mit etwa 20 ccm rauchender Salpetersäure sofort gekühlt, nach dem Abklingen der Reaktion jedoch einige Minuten auf 50° erwärmt. Nach wenigen Stunden goß man in Wasser, ätherte aus, schüttelte den ätherischen Auszug gut mit verd. Sodalösung aus und trocknete ihn. Von Äther in der üblichen Weise befreit, lieferte er ein einheitliches, hellgelbes Öl vom Sdp.₂₀ 205–206° in einer Menge von 5.9 g = 90% d. Th.

0.2804 g Subst.: 12.5 ccm N (20°, 757 mm Hg, 33-proz. KOH).
C₉H₆O₃NCl₃ (282.4). Ber. N 4.96. Gef. N 5.08.

Beim Erhitzen mit Alkali liefert das Keton eine Carbonsäure, die, aus wäßrigem Methanol krystallisiert, in der Capillare bei 188–190° schmilzt. In der Literatur¹⁸⁾ ist für die 3-Nitro-4-methyl-benzoessäure 189–190° bzw. 190°, für die 2-Nitro-4-methyl-benzoessäure 161° bzw. 164–165° (korr.) angegeben. Es besteht also kein Zweifel, daß die 3-Nitro-4-methyl-benzoessäure vorlag und dem zugrunde liegenden Keton somit die Formel eines 3-Nitro-4-methyl- ω -trichlor-acetophenons zukommt. Die Nitrogruppe ist also auch hier wieder in *m*-Stellung zur Ketongruppe eingetreten.

Chlorierung von ω -Trichlor-acetophenon.

Die Chlorierung verläuft durchaus nicht so glatt und einheitlich wie die oben beschriebene Nitrierung, und ähnlich liegt es mit der Bromierung. Man leitete z. B. durch 3.5 g mit etwas Eisenpulver versetztes Keton unter Erhitzen auf 150–180°(!) 3 Stdn. Chlor, kochte dann mit Wasser kurz auf,

¹⁶⁾ Beilstein, IV. Aufl., 14, 311, 384, 419.

¹⁷⁾ Darstellung s. Houben u. Fischer, Journ. prakt. Chem. [2] 123, 319 [1929].

¹⁸⁾ Beilstein, IV. Aufl., 9, 502, 501.

schüttelte mit Petroläther aus, und trocknete diese Lösung. Die Fraktionierung bei 16 mm ergab: 1) 0.9 g vom Sdp. 130—150° (= 26% nicht kernchloriertes Keton) 2) 1.3 g vom Sdp. 150—155° und 3) 1.3 g vom Sdp. 155° bis 160°. Die Menge von 2) und 3) zusammen entspricht unter der Annahme, daß nur Monochlorierung stattgefunden hat, 65% d. Th.

Zur Charakterisierung wurden die 3 Fraktionen mit Hilfe von Alkalilauge in die zugehörigen Carbonsäuren verwandelt. Die Säure aus 1) enthielt wenig Chlor und schmolz bei etwa 110—125°, war also verunreinigte Benzoesäure. Die Säure aus 3) war stark chlorhaltig und schmolz nach der Krystallisation aus Wasser bei etwa 130 bis 140°, war also ein Gemisch chlorierter Säuren, deren Trennung nicht gelang. In Betracht kommen nach den Schmelzpunkten die *o*-Säure mit 142° und die *m*-Säure mit 158°. Die *p*-Säure vom Schmp. 243° kann wohl ausgeschlossen werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, namentlich in Richtung der kürzlich beschriebenen katalytischen Hydrolyse und Alkohololyse der neuen Ketone.

433. Vitalius Chlopin: Über die Beziehung zwischen festen Lösungen und Mischkrystallen und über die Bedingungen, unter welchen ein wahres Gleichgewicht zwischen Mischkrystallen und Lösungen experimentell realisiert werden kann (Experimentelles in Gemeinschaft mit A. Polessitsky und teilweise mit A. Ratner und P. Tolmatscheff)¹⁾.

(Eingegangen am 17. Juli 1931.)

Bereits vor 40 Jahren hat J. H. van't Hoff²⁾ den Gedanken ausgesprochen, daß auf sehr verdünnte feste Lösungen dieselben Gesetze zu übertragen sind, welche er für sehr verdünnte flüssige Lösungen im Jahre 1885 abgeleitet hatte^{2a)}. Dabei faßte van't Hoff die Mischkrystalle als einen speziellen Fall der festen Lösung auf. Die Auflösung und Ausscheidung von Mischkrystallen speziell zweier isomorpher Körper aus ihren Lösungen wurde eingehend theoretisch von Backhuis-Roozeboom³⁾ untersucht, der unter Anwendung der Phasenlehre die Gleichgewichts-Bedingungen zwischen einem Mischkrystall und seiner gesättigten Lösung feststellte. Dabei hat er zeigen können, daß im Falle der Mischkrystall-Bildung die Verteilung des gelösten Stoffes zwischen festem und flüssigem Lösungsmittel nach dem wohlbekannten Henry-Dalton'schen bzw. Berthelot-Nernst'schen Verteilungssatz erfolgt: $C_1^i / C_2^i = K$ (1) oder $C_1 / C_2 = K$ (2), worin C_1 und C_2 die Konzentration des gelösten Stoffes in der flüssigen und festen Phase, i die Menge der Ionen, in welche der gelöste Stoff in der flüssigen Phase dissoziiert, n die Zahl der Einzelmoleküle, welche das Molekül des gelösten Stoffes in der festen Phase aufbauen, und K eine Konstante bedeutet.

¹⁾ Die in dieser Arbeit dargelegten Resultate wurden bereits in der Sitzung des Staatlichen Instituts für Radium-Forschung in Leningrad am 26. 10. 1930 und in der Sitzung der Russischen physikal.-chemischen Gesellschaft am 4. 12. 1930 vorgetragen. ²⁾ J. H. van't Hoff, Ztschr. physikal. Chem. 5, 322 [1890].

^{2a)} J. H. van't Hoff, Arch. Néerland. Sciences exact. nat. 20, Heft 3 [1885]; Sitz.-Ber. Schwed. Akad. Wiss. 21, Heft 17 [1886].

³⁾ Backhuis-Roozeboom, Ztschr. physikal. Chem. 8, 504 [1891].