

farblose Masse aus. Jetzt neutralisiert man die Natronlauge mit der ihr äquivalenten Menge $n/1$ -Salzsäure und filtriert den Niederschlag ab. Aus Methylalkohol erhält man das Monobenzoylderivat in feinen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 181°. Ausbeute 2.6 g.

25.52 mg Sbst.: 62.67 mg CO₂, 11.29 mg H₂O. — 0.2336 g Sbst.: 22.1 ccm N (21°, 729 mm).

C₁₆H₁₂O₃N₂ (268.11). Ber. C 67.14, H 4.51, N 10.44.

Gef. „ 66.97, „ 4.95, „ 10.53.

376. Max Boëtius und Hans Römisch: Darstellung von *o*-Nitrophenyl-aryl-ketonen.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 30. August 1935.)

Die Darstellung von *o*-Nitrophenyl-aryl-ketonen nach der Friedel-Craftsschen Synthese aus dem Chlorid der *o*-Nitro-benzoesäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß von wasserfreiem Aluminiumchlorid ist schon von verschiedenen Seiten versucht worden. So bemühten sich Geigy und Königs¹⁾ vergebens, das *o*-Nitrobenzophenon, ferner A. Schaarschmidt²⁾ das *o*-Nitrophenyl-*p*-xylyl-keton herzustellen. Bei diesen Versuchen wurden immer nur dunkel-farbige, harzig-schmierige Massen erhalten, aus denen einheitliche Produkte nicht zu isolieren waren. Die *o*-Nitrophenyl-aryl-ketone mußten daher auf dem Umwege der Oxydation der entsprechenden leichter zugänglichen Diphenyl-methan-Derivate mittels Chromsäure in Eisessig-Lösung gewonnen werden³⁾. Zahlreiche Versuche, die der eine von uns (Boëtius) unter den verschiedensten Reaktions- und Aufarbeitungs-Bedingungen bereits vor längerer Zeit ausgeführt hatte, führten immer wieder zu den gleichen dunklen Schmierern. Die vor einiger Zeit gemeinsam durchgeführten Untersuchungen⁴⁾ haben nun gezeigt, daß man dennoch *o*-Nitrophenyl-aryl-ketone nach der Friedel-Craftsschen Reaktion erhalten kann, wenn man 1. das Aluminiumchlorid durch wasser-freies Eisenchlorid ersetzt und 2. die Kondensation in geeigneten Lösungsmitteln durchführt. Als solches hat sich vor allen anderen das Tetrachlor-äthan (Acetylen-tetrachlorid) bei Temperaturen von 30—40° bewährt. Auch das Nitro-benzol ist bei gleicher Temperatur, bei allerdings etwas geringeren Keton-Ausbeuten, als Lösungsmittel brauchbar, in Chloroform und namentlich in Benzol gehen die Ausbeuten noch weiter zurück. Als ungeeignet haben sich bei der Darstellung des *o*-Nitrobenzophenons trotz gleichzeitiger Verwendung von wasser-freiem Eisenchlorid Schwefelkohlenstoff und Tetrachlor-methan erwiesen, während die Darstellung des *o*-Nitrophenyl-*m*-xylyl-ketons bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff mit Erfolg durchgeführt

¹⁾ B. 18, 2400 [1885].

²⁾ B. 53, 1393 [1920].

³⁾ Über eine weitere Methode zur Darstellung von Nitro-ketonen berichtete vor einiger Zeit S. Berlingozzi, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 19, 332—336 (C. 1934, II 601), nach der die durch Einwirkung von Arylmagnesiumhalogenid auf Nitrobenzaldehyde gebildeten Nitro-carbinole durch Chromsäure in Eisessig zu Nitro-ketonen oxydiert werden.

⁴⁾ Diplom-Arbeit Hans Römisch, Dresden, April 1927.

werden konnte, obschon die Ausbeute des in Gegenwart von Tetrachloräthan durchgeführten Versuches hierbei nicht zu erreichen war.

Statt des erwarteten *o*-Nitro-benzophenons entstand aus *o*-Nitro-benzoylchlorid und Benzol mit wasser-freiem Eisenchlorid bei Versuchen mit Schwefelkohlenstoff und Tetrachlor-methan als Lösungsmittel in geringer Ausbeute eine farblose, gut krystallisierende, Stickstoff und Halogen enthaltende Substanz vom Schmp. 163⁰, deren Zusammensetzung aus Analysen und Molekulargewichts-Bestimmung aber noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

Ebenso wie das Aluminiumchlorid in der Keton-Synthese mußte auch das wasser-freie Eisenchlorid zur Erzielung günstigster Ausbeuten in einer dem Säure-chlorid äquivalenten Menge angewandt werden, da dieses, wie das wasser-freie Aluminiumchlorid vom Säure-chlorid in Form einer Molekül-verbinding⁵⁾ festgehalten wird. Bei Verwendung geringerer Mengen verminderte sich sogleich die Ausbeute an Keton.

- | | |
|--|---|
| I. $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. | II. $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)^4$. |
| III. $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2,4}^{2,4}$. | IV. $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2,5}^{2,5}$. |
| V. $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{2,4,6}^{2,4,6}$. | VI. $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)^4$. |

Auf dem gezeigten Wege wurde das *o*-Nitro-benzophenon (I) in tadellos reinem Zustande erhalten. Unter mannigfach abgeänderten, im Versuchs-Teil auszugsweise wiedergegebenen Arbeits-Bedingungen wurde hauptsächlich an diesem Beispiel der Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel, der Menge der Reaktions-Komponenten, der Zeit und der Temperatur zur Herausarbeitung der günstigsten Reaktions-Bedingungen geprüft. Anschließend wurde dann das *o*-Nitrophenyl-*p*-tolyl-keton (II) erhalten, dessen Darstellung bereits von Kippenberg⁶⁾, später von Ullmann und Bleier⁷⁾ auf dem eingangs erwähnten, von Geigy und Königs (l. c.) für das *o*-Nitro-benzophenon gezeigten Wege erfolglos versucht worden ist und erst später auf diesem Wege von A. Kliegl⁸⁾ mit Erfolg durchgeführt werden konnte. Ohne Schwierigkeiten gelang ferner unter den für die *o*-Nitro-benzophenon-Gewinnung günstigsten Bedingungen die Darstellung des bis jetzt noch nicht beschriebenen *o*-Nitrophenyl-*m*-xylyl-ketons (III), sowie die des ebenfalls noch nicht bekannten *o*-Nitrophenyl-*p*-xylyl-ketons (IV), das von Schaarschmidt (l. c.) vergeblich dazustellen versucht worden ist. Dieses *o*-Nitrophenyl-*p*-xylyl-keton wurde auch zu dem entsprechenden *o*-Aminophenyl-*p*-xylyl-keton reduziert, das Schaarschmidt auf anderem Wege⁹⁾, aber nicht krystallisiert und rein erhalten konnte. An die bisher geglückten Darstellungen schlossen sich dann noch die des *o*-Nitrophenyl-mesityl-ketons (V) und des *o*-Nitrophenyl-*p*'-methoxyphenyl-ketons (VI) an, über die ebenfalls noch keine Angaben vorhanden sind. In dem Schriftum findet man noch einen kurzen Hinweis von K. Auwers und Betteridge¹⁰⁾, der auf eine Darstellung des 2-Nitro-4'-oxy-benzophenon-äthyläthers hindeutet, die insofern interessant ist, als hier die Darstellung eines *o*-Nitrophenyl-ketons mit Aluminiumchlorid

⁵⁾ vergl. M. Nencki, B. **32**, 2414 [1899]; G. Perrier, B. **33**, 816 [1900].

⁶⁾ B. **30**, 1132 [1897].

⁷⁾ B. **35**, 4273 [1902].

⁸⁾ B. **41**, 1845, 1848 [1908].

⁹⁾ B. **53**, 1395 [1920].

¹⁰⁾ B. **36**, 3890 [1903].

in Schwefelkohlenstoff-Lösung gelungen ist. Das Nitro-keton selbst ist nicht rein dargestellt worden.

Die bei den angeführten Darstellungs-Versuchen erzielten Ausbeuten an *o*-Nitrophenyl-aryl-ketonen wiesen erhebliche Unterschiede auf und ließen eine deutliche Abhängigkeit von der chemischen Natur des angewandten Kohlenwasserstoffes erkennen. So wurde das *o*-Nitrobenzophenon in Ausbeuten von etwa 20—23%, das *o*-Nitrophenyl-*p*-tolyl-keton von etwa 17%, das *o*-Nitrophenyl-*m*-xylyl-keton von etwa 22%, das *o*-Nitrophenyl-*p*-xylyl-keton von etwa 45%, das *o*-Nitrophenyl-mesityl-keton von etwa 7% und das *o*-Nitrophenyl-*p*'-methoxyphenyl-keton von nur etwa 1.5% der theoretisch in Bezug auf die Menge des angewandten Säure-chlorides möglichen Ausbeute erhalten. Neben den erwarteten Nitro-ketonen entstanden dabei in einer die Keton-Ausbeute überwiegenden Menge schwarze, amorphe Produkte, die sich beim Aufarbeiten mit Sodalösung in alkali-lösliche und in -unlösliche Anteile trennen ließen. In den bei der Darstellung des *o*-Nitrobenzophenons und des *o*-Nitrophenyl-*p*-tolyl-ketons abfallenden schwarzen Produkten überwog der alkali-lösliche Teil den -unlöslichen, während die bei der Gewinnung der übrigen oben genannten Nitro-ketone erhaltenen schwarzen Produkte sich entweder überhaupt nicht, oder nur zum sehr geringen Teile in Sodalösung lösten. Es gelang in keinem Falle, aus diesen alkali-löslichen Anteilen durch Reduktion, Acetylieren oder Benzoylieren einen einheitlichen Körper herauszuholen, der einen Einblick in die Natur dieser Produkte gestattet hätte. Bei einer im Reagensglase versuchten Zinkstaub-Destillation war unverkennbar der Geruch des Acridins festzustellen.

Versucht man, sich eine Vorstellung über die Entstehung der in mehr oder weniger überwiegenden Mengen auftretenden schwarzen Nebenprodukte bzw. über das Versagen der Reaktion in Bezug auf die Nitro-keton-Ausbeuten bei der Anwendung von Aluminiumchlorid zu machen, so muß man zu dem Schlusse kommen, daß der sonst glatte Verlauf der Friedel-Crafts-schen Reaktion hier durch zahlreiche, zum Teil auch von äußeren Bedingungen abhängige Möglichkeiten beeinflusst wird. Die hauptsächlichste Störungs-Ursache dürfte wohl in der Nachbarstellung der Substituenten zu suchen sein, die sich in dieser Stellung gegenseitig am stärksten beeinflussen können. Jedenfalls stößt die Darstellung der entsprechenden *m*- und *p*-Isomeren nicht auf die hier beobachteten Schwierigkeiten. Weiter konnte durch Untersuchungen von A. Kliegl und Hans Huber¹¹⁾ gezeigt werden, daß aromatische Nitroverbindungen unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid eine Reduktion erleiden können. Die entstandenen Reduktionsprodukte (aus Nitrobenzol z. B. β -Phenylhydroxylamin) können mit gesteigerter Reaktionsfähigkeit in den weiteren Verlauf eingreifen und zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte führen, die unter Umständen die Hauptmasse der Reaktionsprodukte bilden können. Andererseits erfahren wir aus Betrachtungen von Roland Scholl und Christian Seer¹²⁾ über die Wirkungsweise des Aluminiumchlorides, daß durch dieses infolge der Bildung lockerer Molekülverbindungen nicht nur aromatisch gebundener Wasserstoff eine Auflockerung seiner Bindung erfährt, sondern auch Nitrogruppen aktiviert

¹¹⁾ B. 53, 1646 [1920].

¹²⁾ B. 55, 330 [1922]; siehe daselbst auch zahlreiche weitere Literatur-Angaben.

werden können. Ferner scheint die Gegenwart der Carbonylgruppe, deren Restaffinität am Kohlenstoff nach den Ansichten P. Pfeiffers¹³⁾ durch die Bildung der Molekülverbindung mit Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid eine Stärkung erfährt, nicht ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf zu sein, denn carbonyl-freie Komponenten, wie das *o*-Nitro-benzylchlorid und das *o*-Nitro-benzalchlorid, geben trotz orthoständiger Nitrogruppe mit Aluminiumchlorid und Benzol in der Hauptmenge das erwartete *o*-Nitrodiphenylmethan bzw. das *o*-Nitro-triphenylmethan. Hier sind also zahlreiche Wechselbeziehungen aktivierter Atome und Atomgruppen möglich, und es ist nur eine Frage der jeweiligen Reaktions-Geschwindigkeit, welche der Möglichkeiten in den Vordergrund tritt und den übrigen den Rang abläuft.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der *o*-Nitro-benzoesäure.

Die für die nachfolgenden Untersuchungen nötige *o*-Nitro-benzoesäure wurde durch Oxydation von *o*-Nitro-toluol gewonnen, die einmal nach Ullmann und Uzbachian¹⁴⁾ mit wäßriger Permanganat-Lösung in der Siedehitze, andererseits auch nach H. Erdmann¹⁵⁾ mit verd. Salpetersäure ($d = 1.37$) ebenfalls unter leichtem Sieden durchgeführt wurde. Die Oxydation mit Permanganat lieferte bei geringem Zeitaufwande in guter Ausbeute (95 %) sofort eine sehr reine Säure, während die Oxydation mit Salpetersäure längere Zeit erforderte und in geringerer Ausbeute (etwa 50 %) eine Säure ergab, die erst durch mehrfaches Umkrystallisieren vollkommen rein zu erhalten war.

Darstellung des *o*-Nitro-benzoylchlorids.

Die Überführung der *o*-Nitro-benzoesäure in ihr Chlorid erfolgt am besten mit Thionylchlorid nach Hans Meyer¹⁶⁾. Die gut getrocknete Säure wird in die etwa $1\frac{1}{2}$ -fache Gewichtsmenge Thionylchlorid eingetragen und bis zur völligen Lösung schwach erwärmt. Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestilliert und der letzte Rest desselben unter vermindertem Druck (30—50 mm Hg) und gleichzeitigem Hindurchsaugen von getrockneter Luft unter Erwärmen (Badtemperatur etwa 50°) entfernt, bis keine Gewichts-Abnahme mehr eintritt. Das so in quantitativer Ausbeute erhaltene Säurechlorid ist rein und erstarrt beim Abkühlen in Eis zu einer hellgelben Krystallmasse.

Darstellung von *o*-Nitro-benzophenon (I).

In einer Lösung von 10 g *o*-Nitro-benzoylchlorid, 4,6 g thiophen-freiem Benzol (1.1 Mol) in 50 ccm Tetrachlor-äthan wurden im Laufe von etwa $\frac{3}{4}$ Std. — am besten an der Schüttelmaschine — 9.8 g wasser-freies, sublimiertes Eisenchlorid (1.1 Mol) in kleinen Portionen eingetragen. Es tritt Chlorwasserstoff-Entwicklung unter gleichzeitiger Erwärmung ein, durch entsprechende Abkühlung wird die Lösung auf etwa 45° gehalten. Die anfangs gelbgrüne Färbung geht im Verlaufe der Reaktion über olivgrün in ein immer dunkler werdendes Blau über. Nach etwa 2-stdg. Verlaufe hat die Salzsäure-Entwicklung nachgelassen; zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 15 Min. im Wasserbade auf etwa 50° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde sodann mit 50 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure versetzt

¹³⁾ Organ. Molekülverbindungen, Stuttgart 1922, S. 280 ff.

¹⁴⁾ B. **36**, 1799 [1903]; vergl. auch Schroeter u. Eisleb, A. **367**, 128 [1909].

¹⁵⁾ Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, Verlag F. Enke, Stuttgart 1894.

¹⁶⁾ Monatsh. Chem. **22**, 415 [1901]; vergl. dazu Schroeter u. Eisleb, A. **367**, 128 [1909], ferner A. Schaarschmidt, B. **53**, 1393, Fußnote 3 [1920].

und das Tetrachlor-äthan samt unverändertem Benzol mit Wasserdampf abgeblasen. Der verbleibende Rückstand wurde noch warm in eine Porzellanschale gegossen, wo er zu einem harten, schwarzen Kuchen erstarrte. Dieser Kuchen (10.4 g) wurde zur Entfernung rückgebildeter *o*-Nitro-benzoesäure mit 100 ccm 10-proz. Sodalösung verrieben und ausgekocht und das Auskochen mit der gleichen Sodamenge noch einmal wiederholt. Der hierbei unlösliche Rückstand, ein graues Pulver, wurde mit heißem Alkohol aufgenommen, wobei in geringer Menge ein unlösliches Produkt (0.3 g) von schwarzbrauner Farbe zurückblieb, die alkohol. Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Abkühlen schied sich das *o*-Nitro-benzophenon in feinen, weißen Nadelchen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 105° schmolzen. Ausbeute 2.5 g = 20% d. Th.

Durch Ansäuern des Soda-Auszuges konnte der alkali-lösliche Teil des Reaktionsproduktes zurückerhalten werden. Getrocknet stellte dieses Produkt eine braunschwarze, amorphe Masse dar, die mit 5.6 g den Hauptanteil des entstandenen Reaktionsproduktes bildete. Es wurde daher versucht, dieses Produkt etwas näher zu untersuchen. Es löste sich in Alkohol, Aceton, Ammoniak, Sodalösung, verd. Lauge mit braunroter Farbe und war unlöslich in Petroläther, Ligroin und Benzol. Durch Natriumhydrosulfit schlug die Farbe der alkalischen Lösung in gelbrot um. Versuche, durch Acetylieren oder Benzoylieren einen krystallinen Körper zu erhalten, der einen Einblick in die Konstitution gestattet hätte, waren erfolglos.

Kommt es lediglich auf die Darstellung möglichst reinen *o*-Nitro-benzophenons an und kann auf die hier nur zum Studium des Reaktionsverlaufes vorgenommene quantitative Ermittlung der Nebenprodukte verzichtet werden, so wird die Aufarbeitung des harzigen Rohproduktes mit Vorteil in nachstehender Weise durchgeführt: Der gut getrocknete Harzkuchen wird zur Vergrößerung der Oberfläche mit Sand verrieben und dann mit hochsiedendem Ligroin ausgekocht. Da die schwarzen Nebenprodukte in Ligroin praktisch unlöslich sind, geht hier nur das *o*-Nitro-benzophenon und etwa noch vorhandene Nitro-benzoesäure in Lösung. Das nach Verdampfen des Ligroins hinterbleibende ölige Produkt wird zur Entfernung der *o*-Nitro-benzoesäure mit Sodalösung ausgekocht. Der Rückstand besteht aus *o*-Nitro-benzophenon, das nach 1-maligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol sofort rein ist.

Das *o*-Nitro-benzophenon krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 105° schmelzen, sich in der Kälte leicht in Chloroform und Benzol lösen, von Ligroin, Alkohol und Eisessig in der Kälte schwer, in der Wärme aber leicht gelöst werden. In konz. Schwefelsäure löst es sich in der Kälte ohne Färbung, beim Erwärmen wird die Lösung zuerst gelb, bei stärkerem Erhitzen rötlich. Mit überhitztem Wasserdampf ist es etwas flüchtig.

Die vorstehend mitgeteilten Darstellungs-Vorschriften enthalten die günstigsten Bedingungen zur Gewinnung von *o*-Nitro-benzophenon, die sich aus einer großen Zahl von Versuchen ergeben haben, bei denen die äußeren Reaktions-Bedingungen, wie Zeitdauer, Temperatur, Lösungsmittel, Kondensationsmittel, sowie die Mengen-Verhältnisse der Reaktions-Komponenten, in mannigfacher Weise abgeändert worden sind. Von diesen Versuchen sei im folgenden auszugsweise eine Anzahl wiedergegeben, um die Abhängigkeit der quantitativen Zusammensetzung der erhaltenen Reaktionsprodukte von den jeweiligen Versuchs-Bedingungen zu zeigen.

Versuche mit Aluminiumchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln:

5 g *o*-Nitro-benzoylchlorid + 1.1 Mol Benzol (2.3 g) + 1.1 Mol Aluminiumchlorid (4.0 g) ergaben nach 2-stdg. Reaktionsdauer bei 30—45°:

in Gegenwart von	Gesamtmenge des Reakti- onsproduktes	Alkali- löslicher Teil	Alkali- unlöslicher Teil	Nitro-keton
25 ccm Tetrachlor-äthan.....	2.6 g	1.0 g	0.1 g	—
25 ccm Benzol.....	2.2 g	1.1 g	0.2 g	—
25 ccm Nitro-benzol.....	8.7 g	2.3 g	0.9 g	—
25 ccm Schwefelkohlenstoff ..	1.4 g	0.7 g	0.1 g	—

Es erübrigt sich, näher auf diese Versuche einzugehen, in keinem Falle konnte das gewünschte *o*-Nitro-keton erhalten werden. Hervorgehoben sei nur der Versuch mit Nitro-benzol, bei dem die Menge des erhaltenen Reaktionsproduktes deutlich erkennen läßt, daß dieses Lösungsmittel, bzw. dessen durch die Gegenwart des Aluminiumchlorids entstandenen Reduktionsprodukte, in den Reaktionsverlauf eingegriffen haben müssen.

Versuche mit Eisenchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln:

5 g *o*-Nitro-benzoylchlorid + 1.1 Mol Benzol (2.3 g) + 1.1 Mol Eisenchlorid (4.9 g) ergaben nach 2-stdg. Reaktionsdauer bei 30—45°:

in Gegenwart von 25 ccm	Gesamtmenge des Reakti- onsproduktes	Alkali- löslicher Teil	Alkali- unlöslicher Teil	Nitro-keton	
				in g	in % d. Th.
Tetrachlor-äthan	5.0 g	1.2 g	0.1 g	1.2	19.5
—	3.5 g	0.8 g	0.01 g	1.3	21.1
Benzol	2.7 g	0.7 g	0.2 g	0.01	0.2
—	4.1 g	1.0 g	1.0 g	0.1	1.6
Nitro-benzol	3.4 g	1.5 g	0.2 g	0.5	8.1
—	4.1 g	1.9 g	0.3 g	0.5	8.1
Chloroform	2.8 g	0.9 g	0.05 g	0.1	1.6
—	3.4 g	1.0 g	0.1 g	0.6	9.7
Schwefelkohlenstoff ..	2.5 g	0.5 g	0.3 g	0.0	0.2
—	3.4 g	0.5 g	0.4 g	0.0	0.1
Tetrachlor-methan....	3.3 g	0.7 g	0.3 g	0.0	0.1
—	4.0 g	0.5 g	0.3 g	0.0	0.2

Produkt v.
Schmp. 163:

Der aus diesen Versuchen ersichtliche Einfluß des Lösungsmittels auf die Nitro-keton-Ausbeute ist bereits im ersten Teil dieser Arbeit hervorgehoben worden; bemerkenswert ist ferner, daß hier die Gesamtmenge des Reaktionsproduktes der Versuche in Nitro-benzol — im Gegensatz zu den Versuchen mit Aluminiumchlorid — nicht von den in Gegenwart anderer Lösungsmittel erhaltenen Mengen abweicht.

Untersuchungen zur Prüfung des Einflusses verschiedener Temperaturen und Zeiten.

5 g *o*-Nitro-benzoylchlorid + 2.3 g Benzol (1.1 Mol) + 4.9 g Eisenchlorid (1.1 Mol) in 25 ccm Tetrachlor-äthan:

Reaktionsdauer und Temperatur	Gesamtmenge des Reak- tionsprod.	Alkali- löslicher Teil	Nitro-keton-Ausb.	
			in g	in % d. Th.
2 Stdn. bei 0°	3.1 g	0.1 g	0.6	9.7
24 Stdn. bei 0°	4.0 g	1.1 g	0.6	9.7
2 Stdn. bei 30—45°	5.0 g	1.2 g	1.2	19.5
24 Stdn. bei 20—40°	3.9 g	1.5 g	1.1	17.8
2 Stdn. bei 100°	4.5 g	2.0 g	0.4	6.5

Die Zahlen lassen klar den verminderten Einfluß zu tiefer, namentlich aber zu hoher Temperatur, sowie den günstigen Einfluß mittlerer Temperaturen von etwa 30—45° auf die Nitro-keton-Ausbeute erkennen. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer hat bei tiefer, wie bei günstigster mittlerer Temperatur keine Erhöhung der Nitro-keton-Ausbeute zur Folge, so daß die Reaktion mit dem Aufhören der Salzsäure-Entwicklung als beendet angesehen werden kann.

Bei Versuchen mit Mischungen von Eisen- und Aluminiumchlorid in Tetrachlor-äthan, auf die nicht näher eingegangen werden soll, zeigte sich selbst bei kleinen Aluminiumchlorid-Mengen ($\frac{1}{10}$ der Eisenchlorid-Menge) dessen störender Einfluß in einem völligen Ausbleiben der Nitro-keton-Ausbeute.

Weitere Versuche über den Einfluß der Eisenchlorid-Menge, ließen erkennen, daß die Ausbeute an Nitro-keton sofort unter ihren Durchschnittswert sinkt, sobald dessen Menge unter 1 Mol auf 1 Mol Säurechlorid verringert wird, eine größere Eisenchlorid-Menge (3 Mol) erhöhte jedoch die Ausbeute nicht.

Versuche mit verschieden großen Benzol-Überschüssen in Tetrachlor-äthan unter sonst gleichen Bedingungen ergaben eine Abnahme der Nitro-keton-Ausbeute bei Vergrößerung der Benzol-Menge. Bei Anwendung von 3 Mol Benzol statt der sonst angewandten 1.1 Mol auf 1 Mol Säurechlorid wurden Ausbeuten wie in Benzol allein erhalten (1.6% d. Th.).

Auf die Substanz vom Schmelzpunkt 163°, die regelmäßig in geringer Ausbeute bei den Versuchen in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff und Tetrachlor-methan statt des erwarteten *o*-Nitro-benzophenons entsteht, ist bereits kurz hingewiesen worden. Ihr Aufbau konnte durch die bisherigen Untersuchungen noch nicht aufgeklärt werden. Rein äußerlich unterschieden sich alle Versuche, bei denen sie erhalten wurde, schon durch die Farbe der Reaktionslösung nach Zugabe des Eisenchlorids, die hier grünstichig gelb blieb, während sie bei allen anderen Versuchen über grüne Töne in ein tiefes Blau übergang. Die Substanz wird von Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht gelöst und scheidet sich beim Erkalten in farblosen, feinen Blättchen aus, die sich am Lichte rasch gelb, bei längerer Einwirkung bräunlich färben. In kalter verd. Kalilauge unlöslich, geht sie beim Erwärmen mit rotgelbem Farbton in Lösung, aus der sie durch Säure-Zusatz nicht wieder abgeschieden wird.

Die mehrfach nmkrystallisierte, bei 110° getrocknete Substanz ergab folgende Werte: 4.572 mg Sbst.: 9.040 mg CO₂, 1.030 mg H₂O. — 3.169 mg Sbst.: 0.243 ccm N (20.5°, 737 mm). — 3.531 mg Sbst.: 1.925 mg AgCl. — 0.244 mg Sbst. in 2.228 mg Campher (nach Rast): $\Delta = 11.2^\circ$.

Gef. C 53.92, H 2.52, N 8.85, Cl 13.49, Mol.-Gew. 391.

Darstellung von *o*-Nitrophenyl-*p*-tolyl-keton (II).

Die Darstellung dieses Ketons wurde unter Bedingungen vorgenommen, die sich als günstigste für die Gewinnung des *o*-Nitro-benzophenons erwiesen hatten. Auch die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte in der bei der Nitro-benzophenon-Darstellung mitgeteilten Weise. 2 Versuche mit 1.1 Mol Toluol (5.5 g), 1.1 Mol wasser-freiem Eisenchlorid (9.8 g) auf 1 Mol *o*-Nitro-benzoylchlorid (10 g) in Tetrachlor-äthan (50 ccm) ergaben in 2-stdg. Reaktionsdauer bei 30—40° Ausbeuten an *o*-Nitrophenyl-*p*-tolyl-keton von 17.0 bzw. 14.6% d. Th. Das *o*-Nitrophenyl-*p*-tolyl-keton löst sich in der Wärme leicht in Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester, schwerer in Ligroin, Äther und Alkohol. Aus heißem Alkohol wurde es in farblosen Prismen erhalten, die, in Übereinstimmung mit früheren Angaben (a. a. O.) über die auf anderem Wege erhaltene Substanz, bei 155° schmolzen. Die Analyse der bei 110° getrockneten Probe bestätigte außerdem Identität und Reinheit der vorliegenden Substanz:

$C_{14}H_{11}O_3N$. Ber. C 69.71, H 4.56. Gef. C 69.60, H 4.62.

Darstellung des *o*-Nitrophenyl-*m*-xylyl-ketons (III).

Zur Gewinnung dieses Ketons wurden wieder 1.1 Mol *m*-Xylol (Kahlbaum) (6.4 g) und 1.1 Mol wasser-freies Eisenchlorid (9.8 g) auf 1 Mol *o*-Nitro-benzoylchlorid (10 g) in Tetrachlor-äthan (50 ccm) bei 30—40° in 2-stdg. Reaktionsdauer angewandt. Nach dem Zersetzen mit Wasser und verd. Salzsäure und Abblasen des Lösungsmittels mit Wasserdampf wurde der rohe Harzkuchen 2-mal mit Ligroin ausgekocht (je 100 ccm auf einen Ansatz mit 10 g Säure-chlorid), das Ligroin abdestilliert und der rotbraune, teilweise krystalline Rückstand zur vollständigen Entfernung vorhandener *o*-Nitro-benzoesäure mit heißer 10-proz. Sodalösung behandelt. Das zurückbleibende *o*-Nitro-keton wurde mit heißem Alkohol aufgenommen und beim Erkalten in farblosen Nadeln erhalten, die bei 81.5° (unkorr.) schmolzen. Ausbeuten zweier Versuche mit je 10 g Säure-chlorid 19.7 bzw. 22.6% d. Th.

0.1216 g Subst. (bei 105° getrockn.): 0.3155 g CO₂, 0.0574 g H₂O.

$C_{15}H_{13}O_3N$ (255.1). Ber. C 70.56, H 5.14.

Gef. „ 70.76, „ 5.28.

Weitere Versuche zur Darstellung dieses Ketons zeigten, daß diese auch — im Gegensatz zu den bisher mitgeteilten Versuchen — bei Verwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel gelingt.

Darstellung des *o*-Nitrophenyl-*p*-xylyl-ketons (IV).

Auf 1 Mol *o*-Nitro-benzoylchlorid (10 g) in Tetrachlor-äthan (50 ccm) wurden 1.1 Mol *p*-Xylol (Kahlbaum) (6.4 g) und 1.1 Mol wasser-freies Eisenchlorid (9.8 g) während 2 Stdn. bei 30—40° in Reaktion gebracht. Aufarbeitung und Reinigung des Rohproduktes wurden wie beim vorher beschriebenen *o*-Nitrophenyl-*m*-xylyl-keton durchgeführt. Aus heißem Alkohol wurde das Keton in farblosen Nadeln vom Schmp. 94° erhalten. 2 Versuche mit je 10 g Säure-chlorid ergaben Ausbeuten von 5.7 bzw. 6.5 g *o*-Nitrophenyl-*p*-xylyl-keton, entspr. 41.6 bzw. 47.4% d. Th.

0.1539 g Subst. (bei 105° getrockn.): 0.3971 g CO₂, 0.0692 g H₂O.

$C_{15}H_{13}O_3N$ (255.1). Ber. C 70.56, H 5.14.

Gef. „ 70.37, „ 5.03.

o-Aminophenyl-*p*-xylyl-keton aus *o*-Nitrophenyl-*p*-xylyl-keton.

Das *o*-Aminophenyl-*p*-xylyl-keton ist bereits von Schaarschmidt auf anderem Wege (vergl. Fußnote 9) dargestellt, aber nicht krystallisiert und rein erhalten worden. Daher wurde hier versucht, aus dem nunmehr vorliegenden *o*-Nitrophenyl-*p*-xylyl-keton durch Reduktion zum reinen Amino-keton zu gelangen. Zur Lösung von 0.5 g Nitro-keton in 10 ccm Alkohol wurden 0.9 g Zinn und unter Rückfluß-Kühlung auf dem Wasserbade allmählich 1.2 ccm konz. Salzsäure zugefügt. Dann wurde solange erhitzt, bis sich ein Tropfen der Reaktionslösung in verd. Salzsäure ohne Trübung auflöste, somit kein Nitro-keton mehr vorhanden war. Zur Entfernung des Zinns wurde mit Wasser stark verdünnt und heiß mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Vom ausgefallten Schwefelzinn wurde abfiltriert und der Niederschlag noch 2-mal mit Alkohol ausgekocht; die vereinigten Filtrate wurden eingedampft, mit Natronlauge alkalisch gemacht und nach Erkalten ausgeäthert. Der nach Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand wurde mit heißem Alkohol aufgenommen und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten schied sich das Amino-keton in gelblichen Krystallen ab, die scharf bei 101° schmolzen, während das von Schaarschmidt beschriebene Produkt bei 76—78° eine trübe Schmelze gab, die sich erst bei 88—90° klärte.

2.811 mg Sbst.: 0.155 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{16}H_{16}ON$ (225.1). Ber. N 6.22. Gef. N 6.35.

Darstellung des *o*-Nitrophenyl-mesityl-ketons (V).

Ein Ansatz mit 1.1 Mol Mesitylen (7.2 g) und 1.1 Mol wasser-freiem Eisenchlorid (9.8 g) auf 1 Mol *o*-Nitro-benzoylchlorid (10 g) in Tetrachlor-äthan (50 ccm) ergab in 2-stdg. Reaktionsdauer bei 30—40° eine Ausbeute von 0.98 g Nitro-keton, entspr. 6.9% d. Th. Aufarbeitung und Reinigung des Reaktionsproduktes erfolgte in der bei den Nitrophenyl-xylyl-ketonen beschriebenen Weise. Das reine *o*-Nitrophenyl-mesityl-keton wurde aus verd. Alkohol in farblosen, feinen Nadeln vom Schmp. 146° erhalten.

1.947 mg Sbst.: 0.094 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{18}H_{16}O_3N$ (269.1). Ber. N 5.21. Gef. N 5.51.

Darstellung des *o*-Nitrophenyl-*p*-methoxyphenyl-ketons (VI).

Ein Versuch mit 1.1 Mol Anisol (6.5 g) und 1.1 Mol wasser-freiem Eisenchlorid (9.8 g) auf 1 Mol *o*-Nitro-benzoylchlorid (10 g) in Tetrachlor-äthan (50 ccm) ergab in 2-stdg. Reaktionsdauer bei 30—40° eine Nitro-keton-Ausbeute von 0.2 g, entspr. 1.4% d. Th. Aufarbeitung und Isolierung des Nitro-ketons erfolgten wie bei den zuletzt beschriebenen Versuchen; die Menge der schwarzen Nebenprodukte, besonders der alkali-unlöslichen war bei diesem Versuch besonders groß. Das Nitro-keton wurde aus verd. Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 105° erhalten.

2.444 mg Sbst.: 0.120 ccm N (20° 739 mm).

$C_{14}H_{11}O_4N$ (257.1). Ber. N 5.45. Gef. N 5.56.