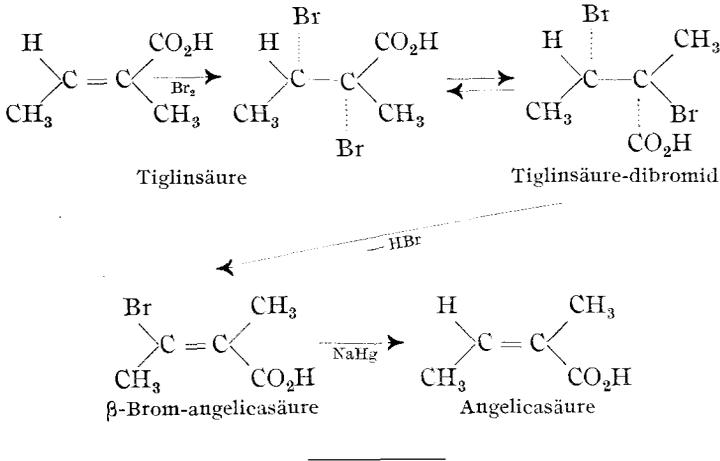


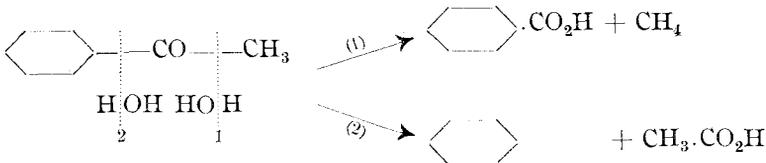
Unter Zugrundelegung der von P. Pfeiffer vertretenen Auffassung über die Konfiguration der beiden stereoisomeren Säuren läßt sich der Vorgang wie folgt formulieren:



#### 164. Gunther Lock und Erich Böck: Über die Spaltung von Ketonen mit Alkalien, I. Mittel.: Chlor-acetophenone.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]  
(Eingegangen am 11. März 1937.)

Methyl-phenyl-ketone können auf zweierlei Art Spaltung erleiden: erstens unter Bildung eines Methan-Derivates und einer Benzoesäure oder zweitens unter Bildung eines Benzol-Derivates und einer Fettsäure:



Eine glatte Spaltung von Acetophenon selbst ist noch nicht gelungen. K. Krekeler<sup>1)</sup> erhält durch Kochen mit Schwefelsäure Benzoesäure und Benzolsulfonsäure, also die aromatischen Bestandteile beider Spaltungsrichtungen, aber keinen aliphatischen Bestandteil, insbesondere keine Essigsäure. Im Gegensatz dazu gelingt in der Thiophen-Reihe die Spaltung mit Schwefelsäure nach Richtung (2): 2-Aceto-thiophen spaltet sich in Thiophensulfonsäure-(2) und Essigsäure<sup>1)</sup>. Ebenso verhalten sich homologe 2-Acylthiophene wie auch ein homologes Acetophenon; Methyl-benzyl-keton gibt Benzylsulfonsäure und Essigsäure<sup>2)</sup>. A. Klages und G. Lickroth<sup>3)</sup> erhalten durch Kochen von Acetophenon mit Phosphorsäure „etwas“ Benzoesäure, während im Falle von *ortho*- und insbesondere von *diortho*-Substitution mit Methylgruppen Spaltung nach Richtung (2), also unter Bildung von

<sup>1)</sup> B. **19**, 678 [1886]; E. Schleicher, B. **19**, 661 [1886].

<sup>2)</sup> K. Krekeler, B. **19**, 2623 [1886].

<sup>3)</sup> B. **32**, 1550 [1899].

aromatischen Kohlenwasserstoff und Fettsäure erfolgt. Aceto-mesitylen gibt z. B. beim Kochen mit Phosphorsäure Mesitylen<sup>4)</sup>. Erwähnenswert ist noch die Beobachtung von F. Feist<sup>5)</sup>, daß Acetyl-benzoesäuren bei der Destillation mit Kalk nicht nur ihre Carboxylgruppe, sondern auch ihre Acetylgruppe اسپalten; aus *p*-Acetophenon-carbonsäure wird z. B. Benzol erhalten.

Halogen-Substitution in der Seitenkette erleichtert die Spaltung nach Richtung (1) in sehr starkem Maße. Acetophenon gibt mit alkalischer Hypohalogenid-Lösung leicht Benzoessäure, während *diortho*-substituierte Acetophenone, z. B. 2.4.6-Tribrom-acetophenon, dabei keine Spaltung erleiden, sondern nur die entsprechenden  $\omega$ -Halogenverbindungen, z. B.  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CBr}_3$  geben<sup>6)</sup>, welche gegen Alkalien sehr beständig sind<sup>6)7)</sup>. Gleichwohl handelt es sich auch hier nur um eine starke Reaktionshemmung und um keine vollständige Verhinderung, denn bei schärferen Bedingungen tritt, wenn auch meist nicht glatt, Spaltung dieser  $\omega$ -Halogenverbindung in 2.4.6-Tribrom-benzoesäure ein. Es findet also auch bei diesem Körper, welcher weitgehend sowohl im Benzolkern, als auch in der Methylgruppe mit negativen Substituenten belastet ist, Spaltung an der aliphatischen Seite (1) statt.

R. C. Fuson und Mitarbeiter nehmen an, daß diese Spaltung von einem Additionsvorgang an der Carbonylgruppe abhängt, der von *ortho*-ständigen Substituenten gestört werden kann. Da auch die typischen Ketonreaktionen von *ortho*-ständigen Substituenten behindert werden, schließen diese Autoren daraus, daß Ketone ohne typische Oxo-Reaktionsfähigkeit auch keine oder nur sehr erschwerte Alkali-Spaltung erleiden.

Bisher wurde im wesentlichen nur der Einfluß von Halogen-Substitution in der Methylgruppe des Acetophenons untersucht. Im folgenden prüfen wir den von Chloratomen im Benzolkern auf die Spaltung mit Kalilauge. Es werden die Monochlor-, 2.4-, 2.5-, 3.5- und 2.6-Dichlor-, 2.3.6- und 2.4.6-Trichlor-acetophenone sowie 2.3.4.5.6-Pentachlor-acetophenon in den Bereich dieser Untersuchung gezogen.

Das einzige, bisher beschriebene, mit Chloratomen *diortho*-substituierte Acetophenon ist das von R. C. Fuson, J. W. Bertetti und W. E. Ross<sup>8)</sup> aus dem 2.4.6-Trichlorbenzoylchlorid mittels Methyl-magnesiumchlorids erhaltene 2.4.6-Trichlor-acetophenon vom Schmp. 156—157°. Bei dem Vergleich mit den anderen Chlor-acetophenonen ist der verhältnismäßig hohe Schmp. auffällig, da die anderen untersuchten Di- und Trichlor-acetophenone Schmp. zwischen 14° und 63° zeigen. Selbst Pentachlor-acetophenon und auch 2.4.6-Tribrom-acetophenon<sup>9)</sup> schmelzen schon bei 90° bzw. 93.5°.

<sup>4)</sup> A. Klages u. G. Lickroth geben auch an, daß sich aus fettaromatischen Ketonen, „intensiv mit Ätzkali behandelt“, Methan und Benzoessäure bilden und daß diese Spaltung durch negative Substituenten in der Seitenkette erleichtert wird, so z. B. bei  $\omega,\omega$ -Dichlor-acetophenon. Experimentelle Belege zu diesen Behauptungen werden aber nicht angegeben; auch in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie sind keine diesbezüglichen Hinweise zu finden. <sup>5)</sup> A. 496, 99 [1932].

<sup>6)</sup> S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam 1901, 173; R. C. Fuson u. Mitarbeiter, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3269 [1930]; 53, 1985, 3494, 4097 [1931]; 54, 1114, 3665, 4380 [1932] usw.

<sup>7)</sup> J. Houben u. W. Fischer, B. 60, 1759 [1927]; 63, 2455 [1930]; Journ. prakt. Chem. [2] 123, 313 [1929].

<sup>8)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 54, 4380 [1932].

<sup>9)</sup> W. Fuchs, Monatsh. Chem. 36, 136 [1915].

Stellung der Chloratome im

Chlor-acetophenon . . . . .	4	2.4	2.5	3.5	2.6	2.3.6	2.3.4.5.6
Schmelzpunkt . . . . .	21 <sup>o</sup> 10)	33—34 <sup>o</sup> 11)	14 <sup>o</sup> 12)	26 <sup>o</sup>	44 <sup>o</sup>	63 <sup>o</sup>	90 <sup>o</sup>

Weiterhin erleidet es mit Kalilauge keine Spaltung wie die anderen untersuchten *diortho*-substituierten Chlor-acetophenone, sondern bildet ein ätherunlösliches Salz. Tatsächlich zeigt ein aus 2.4.6-Trichlor-benzaldehyd über das entsprechende Methyl-phenyl-carbinol durch Oxydation hergestelltes 2.4.6-Trichlor-acetophenon den Schmp. 51.5<sup>o</sup>. Die Konstitution dieses Körpers ergibt sich sowohl aus der Darstellung, wie auch insbesondere aus der glatten Spaltung mit Kalilauge in 1.3.5-Trichlor-benzol und Essigsäure. Das 2.4.6-Trichlor-acetophenon vom Schmp. 156—157<sup>o</sup> ist daher zu streichen.

2- und 4-Chlor- und 2.5-Dichlor-acetophenon werden nach den Literaturangaben hergestellt. Alle anderen untersuchten Chlor-acetophenone werden aus den entsprechenden, leicht zugänglichen Chlor-benzaldehyden durch Umsetzung mit Methyl-magnesiumjodid zu den entsprechenden Methyl-phenylcarbinolen und Oxydation dieser mit Chromtrioxyd gewonnen. 3-Chlor-acetophenon wurde bereits früher aus *m*-Chlor-benzoyl-essigester und Schwefelsäure<sup>13)</sup>, Methyl-[2.4-dichlorphenyl]-carbinol<sup>14)</sup> und 2.4-Dichlor-acetophenon<sup>11)</sup> aus Dichlor-benzol-magnesiumjodid und Acetaldehyd, bzw. aus *m*-Dichlor-benzol nach Friedel-Crafts erhalten. Neu dargestellt werden auf obige Weise Methyl-[3-chlor-phenyl]-carbinol sowie die 3.5- und 2.6-Dichlor-, 2.3.6- und 2.4.6-Trichlor- sowie 2.3.4.5.6-Pentachlor-Derivate des Methyl-phenyl-carbinols und des Acetophenons. Bei der Umsetzung der Polychlor-benzaldehyde mit Methyl-magnesiumjodid werden keine Störungen durch *ortho*-ständige Chloratome beobachtet, im Gegenteil, 2.6-Dichlor-benzaldehyd reagiert weit heftiger als 2.4-Dichlor-benzaldehyd<sup>15)</sup>. Die Reaktionsträgheit des Pentachlor-benzaldehydes beruht jedenfalls auf seiner Schwerlöslichkeit in Äther. Auch bei der Oxydation der Methyl-phenyl-carbinole mit Chromtrioxyd in Essigsäure wird keinerlei Behinderung festgestellt.

$\omega,\omega$ -Dibrom-acetophenon gibt bereits beim Kochen mit Sodalösung Benzoesäure<sup>16)</sup>, während kernchlorierte Acetophenone selbst mit 50-proz. Kalilauge auf dem kochendem Wasserbade nicht merklich reagieren; erst 24-stdg. Erhitzen auf 150<sup>o</sup> bewirkt gegebenenfalls glatte Spaltung. Acetophenon und die drei Monochlor-acetophenone geben unter diesen Bedingungen nur geringe Mengen der entsprechenden Benzoesäuren (4—15%), es erfolgt also, wenn auch nur in geringem Maße, Spaltung nach Richtung (1). Den höchsten Betrag an flüchtigen, sauren Bestandteilen liefert die Spaltung des 3-Chlor-Derivates, etwa 15%, während die übrigen nur 4—8% ergeben. Es ist also anzunehmen, daß bei den Dichlor-Derivaten das 3.5-Dichlor-acetophenon die meiste Säure abspalten wird. Tatsächlich werden aus diesem

<sup>10)</sup> A. Collet, Bull. Soc. chim. France [3] **21**, 68 [1899]; F. Straus u. A. Ackermann, B. **42**, 1812 [1909] Ann.

<sup>11)</sup> F. Roberts u. E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1832.

<sup>12)</sup> Th. de Crauw, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 753 [1931].

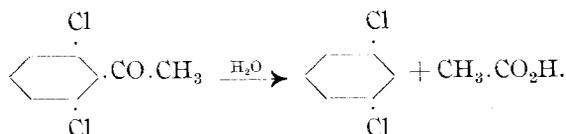
<sup>13)</sup> A. Wahl u. J. Rolland, Ann. Chim. [10] **10**, 5 [1928].

<sup>14)</sup> E. B. Evans, E. F. Mabbott u. E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1159.

<sup>15)</sup> vergl. S. Reich, R. Salzmann u. M. D. Kawa, Bull. Soc. chim. France [4] **21**, 217 [1917].

<sup>16)</sup> C. Engler u. E. W. Wöhrle, B. **20**, 2201 [1887].

19% 3,5-Dichlor-benzoesäure erhalten, während die 2,4- und 2,5-Dichlor-acetophenone unter den angewandten Reaktionsbedingungen verharzen und durch Wasserdampf-Destillation nur 2,5 bzw. 6% saure Bestandteile abgetrennt werden können. Im Gegensatz zu den bisher genannten Chlor-acetophenonen, welche, wenn überhaupt, nur unvollständig an der aliphatischen Seite unter Bildung der entsprechenden Benzoesäure gespalten werden, wird 2,6-Dichlor-acetophenon in glatter Reaktion zerlegt; allerdings findet die Trennung nicht an der aliphatischen, sondern an der aromatischen Seite statt, unter Bildung von 1,3-Dichlor-benzol und Essigsäure:



Der Nachweis der Essigsäure wird durch Destillation mit Wasserdampf und Titration des Destillates, wie auch durch Überführen in das Bariumsalz geführt. Es scheidet dadurch die Möglichkeit der Bildung von *m*-Dichlorbenzol durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus vorerst gebildeter 2,6-Dichlorbenzoesäure aus, außerdem ist diese Carbonsäure unter den angewandten Reaktionsbedingungen gegen 50-proz. Kalilauge beständig. Ein analoger Versuch zur Spaltung von 2,6-Dichlor-acetophenon durch Kochen mit Phosphorsäure hat keinen Erfolg, es werden nur unwesentliche Mengen flüchtiger Säuren gebildet. Ähnlich wie 2,6-Dichlor-acetophenon verhalten sich auch andere *diortho*-substituierte Chlor-acetophenone, wie 2,3,6- und 2,4,6-Trichlor- und 2,3,4,5,6-Pentachlor-acetophenon, welche in 1,2,4-, 1,3,5-Trichlor- bzw. Pentachlor-benzol einerseits und in Essigsäure andererseits gespalten werden.

Die von R. C. Fuson und Mitarbeitern angegebene Beobachtung, daß Ketone ohne typische Oxo-Reaktionsfähigkeit gar nicht oder nur sehr schwierig Alkalisplaltung eingehen, gilt nur für Halogen-Substitution in der Seitenkette des Acetophenons. Unsere Ergebnisse bezüglich Halogen-Substitution im Kern zeigen, daß im Gegenteil nur jene Chlor-acetophenone unter den angewandten Bedingungen glatt spaltbar sind, welche beide *ortho*-Stellungen substituiert haben und daher auch keine Oxo-Derivate geben. Diese Spaltbarkeiten beziehen sich bei Substitution in der Seitenkette auf die Richtung (1), bei Kern-Substitution auf die Richtung (2). Da die Spaltung in ersterer Richtung mit viel größerer Geschwindigkeit verläuft, erklärt es sich auch, warum ein sowohl im Kern als auch in der Seitenkette weitgehend halogenierter Körper wie  $\omega, \omega, \omega$ -2,4,6-Hexabrom-acetophenon nur Spaltung nach Richtung (1) unter Bildung von 2,4,6-Tribrom-benzoesäure erleidet.

Die Spaltungsversuche der genannten Chlor-acetophenone zeigen also, daß unter den angewandten Bedingungen bei mindestens einer freien *ortho*-Stellung die Spaltung, wenn überhaupt, nur auf der aliphatischen Seite (1) unter Bildung der entsprechenden Benzoesäure erfolgt, ebenso wie auch bisher bei Halogen-Substitution in der Methylgruppe immer nur Spaltung gleicher Art zu beobachten ist. Erst wenn beide *ortho*-Stellungen im Acetophenon mit Chloratomen substituiert sind, tritt glatte Spaltung nach der anderen Richtung (2) ein, unter Bildung von Halogenbenzol und Essigsäure. *Diortho*-substituierte Acetophenone zeigen damit eine weitgehende Ähnlichkeit

mit *diortho*-substituierten Benzaldehyden, welche ebenfalls mit Kalilauge, allerdings unter weit gelinderen Bedingungen, in Benzol-Derivat und Ameisensäure zerfallen<sup>17)</sup>.

Man kann also im Molekül des Acetophenons durch verschiedenartige Substitution die Ketonspaltung mit Alkalien entweder auf der aliphatischen Seite (1), durch Substitution in der Methylgruppe oder auf der aromatischen Seite (2) durch Substitution der beiden *ortho*-Stellungen im Benzolkern erzielen. Die Spaltung erfolgt also immer an der Seite, die die Substituenten trägt. Bei der glatten Spaltung auf der aromatischen Seite, welche erst bei viel schärferen Bedingungen vor sich geht, als die auf der aliphatischen, ist aber nicht die Zahl, sondern die Stellung der Substituenten maßgebend.

### Beschreibung der Versuche.

Durchführung der Spaltversuche: 0.01—0.02 Mol Keton werden mit 25 g bzw. 50 g 50-proz. Kalilauge in einem, mit einem Rückflußkühler versehenen, einseitig geschlossenen Nickelrohr von 30 cm Länge und 20 mm Durchmesser, welches am offenen Ende zum Schutze des Stopfens einen Kühlmantel trägt, versetzt. Das Rohr wird der ganzen Höhe nach in einem, mit Thermoregulator versehenen Ölbade 24 Stdn. auf 150° (im Bade) erhitzt, wobei sich im Reaktionsgemisch eine Temperatur von etwa 142—145° einstellt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die alkalische Lösung wird mit Phosphorsäure angesäuert, mit Wasserdampf destilliert und das Destillat mit 0.1-n. Kalilauge titriert.

#### Acetophenon.

2.4 g (0.02 Mol) Acetophenon (Merck)<sup>18)</sup> geben ein 11 ccm 0.1-n. Kalilauge verbrauchendes Wasserdampf-Destillat, d. s. 5.5% d. Th. Letzteres wird eingengt und der Rückstand (0.07 g) in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag erweist sich als Benzoesäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 119—120°. Aus der ätherischen Lösung wird dunkelgefärbtes Acetophenon zurückerhalten.

#### 2-Chlor-acetophenon.

3.1 g (0.02 Mol) 2-Chlor-acetophenon<sup>19)</sup> geben ein 16.2 ccm 0.1-n. Kalilauge verbrauchendes Destillat, d. s. 8.1% d. Th., woraus 0.03 g 2-Chlorbenzoesäure vom Schmp. 128° (aus Wasser mit Kohle) und Misch-Schmp. 137° (mit 2-Chlorbenzoesäure vom Schmp. 138°) erhalten werden.

#### 3-Chlor-acetophenon.

Methyl-[3-chlor-phenyl]-carbinol: Aus 28.1 g (0.2 Mol) *m*-Chlorbenzaldehyd<sup>20)</sup> werden auf die unten bei Methyl-[2.6-dichlor-phenyl]-carbinol näher beschriebene Weise 28.4 g Methyl-[3-chlor-phenyl]-carbinol vom Sdp.<sub>748</sub> 240—246° (korr.) als farbloses, fast geruchloses Öl erhalten, d. s. 91% d. Th.

0.0978 g Sbst.: 0.0895 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>OCl. Ber. Cl 22.68. Gef. Cl 22.64.

<sup>17)</sup> G. Lock, Monatsh. Chem. **55**, 307 [1930]; **62**, 178 [1933]; **64**, 341 [1934]; **67**, 320 [1936]; **68**, 51 [1936]; B. **66**, 1527, 1759 [1933]; **68**, 1505 [1935]; **69**, 2253 [1936].

<sup>18)</sup> Durch Titration wurde es frei von Benzoesäure befunden.

<sup>19)</sup> K. v. Auwers, M. Lechner u. H. Bundesmann, B. **58**, 36 [1925].

<sup>20)</sup> H. Erdmann u. E. Schwechten, A. **260**, 58 [1890]; A. Eichengrün u. A. Einhorn, A. **262**, 134 [1891]; F. Asinger u. G. Lock, Monatsh. Chem. **62**, 323 [1933].

3-Chlor-acetophenon<sup>21)</sup>: 9 g des Carbinols werden, wie ebenfalls bei 2.6-Dichlor-acetophenon näher beschrieben wird, mit Chromtrioxyd in Essigsäure oxydiert und nach Verdünnen mit Wasser das Keton durch Ausäthern abgetrennt. Nach Waschen der ätherischen Lösung mit Soda-lösung, Trocknen und Verdampfen des Äthers werden durch Destillation 7.9 g 3-Chlor-acetophenon vom Sdp.<sub>744</sub> 241—245° als farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit erhalten, d. s. 90% d. Th. Mit Hydroxylamin-chlorhydrat wird das von A. Wahl und J. Rolland<sup>21)</sup> beschriebene Oxim vom Schmp. 88° erhalten.

Spaltung: 3.1 g (0.02 Mol) 3-Chlor-acetophenon geben ein bei der Titration 29 ccm 0.1-n. Kalilauge verbrauchendes Destillat, d. s. 14.5% d. Th., woraus 0.27 g 3-Chlor-benzoesäure vom Schmp. 148—150° und Misch-Schmp. 152° (mit 3-Chlor-benzoesäure vom Schmp. 155°) abgetrennt werden. 2.4 g 3-Chlor-acetophenon werden zurückerhalten.

#### 4-Chlor-acetophenon.

1.54 g (0.01 Mol) 4-Chlor-acetophenon<sup>10)</sup> geben ein 3.9 ccm 0.1-n. Kali-lauge verbrauchendes Destillat, d. s. 3.9% d. Th., woraus 0.02 g 4-Chlor-benzoesäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 239° erhalten werden. Als Äther-Rückstand verbleiben 1.1 g 4-Chlor-acetophenon.

#### 2.6-Dichlor-acetophenon.

Methyl-[2.6-dichlor-phenyl]-carbinol: 35 g (0.2 Mol) 2.6-Dichlor-benzaldehyd<sup>22)</sup> werden in 120 ccm absol. Äther aufgeschlämmt und tropfenweise zu einer aus 29 g Jodmethyl, 5 g Magnesium und 80 ccm absol. Äther hergestellten Grignard-Lösung unter Kühlung mit Eis hinzugefügt. Schließlich wird noch  $\frac{1}{4}$  Stde. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach Zersetzung mit Eiswasser wird die entstandene Fällung mit konz. Ammonchlorid-Lösung gelöst, die ätherische Schicht durch Schütteln mit Thiosulfat-Lösung von freiem Jod befreit und getrocknet. Durch Vakuum-Destillation des Äther-Rückstandes werden 26.5 g Carbinol erhalten, d. s. 68.6% d. Th.

0.1654 g Sbst.: 0.2482 g AgCl.

$C_8H_8OCl_2$ . Ber. Cl 37.17. Gef. Cl 37.12.

Methyl-[2.6-dichlor-phenyl]-carbinol bildet farblose Krystalle vom Schmp. 34—35°, welche bei 134—136°/13 mm bzw. bei 137—138°/17 mm sieden.

Benzoat: 1.91 g (0.01 Mol) Carbinol werden mit 3 g Pyridin und 1.4 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Eingießen in Wasser fällt ein erstarrendes Öl, aus welchem durch Krystallisation aus verd. Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 77° erhalten werden.

0.1548 g Sbst.: 0.1499 g AgCl.

$C_{13}H_{12}O_2Cl_2$ . Ber. Cl 24.07. Gef. Cl 24.01.

2.6-Dichlor-acetophenon: 24 g Carbinol werden in 120 ccm Essigsäure gelöst und mit einer Lösung von 8.45 g Chromtrioxyd in 20 ccm

<sup>21)</sup> 3-Chlor-acetophenon wurde bereits von A. Wahl u. J. Rolland, Ann. Chim. [10] 10, 5 [1928], auf anderem Wege erhalten.

<sup>22)</sup> Dieser Aldehyd wurde uns von der I.-G. Farbenindustrie A.-G. zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Essigsäure versetzt, wobei starke Erwärmung auftritt und die Färbung von Rot nach Grün umschlägt. Durch Verdünnen mit Wasser fällt das Keton in einer Ausbeute von 19 g, d. s. 80% d. Th.

0.1476 g Sbst.: 0.2223 g AgCl.

$C_8H_6OCl_2$ . Ber. Cl 37.57. Gef. Cl 37.25.

2.6-Dichlor-acetophenon bildet farblose Krystalle vom Schmp. 44° (aus Alkohol).

Spaltung: Aus 3.78 g (0.02 Mol) 2.6-Dichlor-acetophenon wird nach der früher angeführten Aufarbeitung ein Äther-Rückstand erhalten, der durch Destillation 2.3 g *m*-Dichlor-benzol vom Sdp.<sub>755</sub> 169—170° und Schmp. —25° gibt<sup>23)</sup>, d. s. 78% d. Th. Das Wasserdampf-Destillat verbraucht 162 ccm 0.1-*n*. Kalilauge, entsprechend 0.966 g Essigsäure, d. s. 81% d. Th. Die Hälfte des neutralisierten Destillates wird neuerlich mit Phosphorsäure destilliert, das Destillat mit Bariumhydroxyd neutralisiert und der Überschuß an letzterem mit Kohlendioxyd gefällt. Durch Filtrieren und Eindampfen werden 0.97 g Bariumacetat erhalten, welche durch Umlösen mit Wasser und Fällern mit Alkohol gereinigt und bei 160° getrocknet werden.

0.1503 g Sbst.: 0.1385 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_4H_6O_4Ba$ . Ber. Ba 53.78. Gef. Ba 54.23.

Spaltungsversuch mit 2.6-Dichlor-benzoesäure: 3.82 g (0.02 Mol) 2.6-Dichlor-benzoesäure werden wie das entspr. Keton 24 Stdn. mit 50 g 50-proz. Kalilauge auf 150° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt werden 3.2 g 2.6-Dichlor-benzoesäure zurückerhalten.

Spaltungsversuch von 2.6-Dichlor-acetophenon mit Phosphorsäure: 1.89 g (0.01 Mol) Keton werden mit 11 ccm sirup. Phosphorsäure (89-proz.) 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Durch Wasserdampf-Destillation und Titration des Destillates werden nur 3 ccm 0.1-*n*. Kalilauge verbraucht.

### 3.5-Dichlor-acetophenon.

Methyl-[3.5-dichlor-phenyl]-carbinol: 10 g 3.5-Dichlor-benzaldehyd<sup>24)</sup> werden wie früher mit Methyl-magnesiumjodid-Lösung umgesetzt. Durch Destillation im Vak. werden 6 g einer farblosen öligen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 136° erhalten, d. s. 55% d. Th. Bei Tiefkühlung erstarrt sie glasig, krystallisiert beim Auftauen und zeigt den Schmp. 46° (aus Ligroin und aus Petroläther).

0.129 g Sbst.: 0.195 g AgCl.

$C_8H_6OCl_2$ . Ber. Cl 37.17. Gef. Cl 37.39.

3.5-Dichlor-acetophenon: 3.7 g Carbinol werden wie früher oxydiert, mit Natronlauge neutralisiert und ausgeäthert. Durch Vakuumdestillation werden 3.3 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>17</sub> 134—136° erhalten, d. s. 90% d. Th., welche in der Kälte erstarrt und den Schmp. 26° zeigt.

0.1727 g Sbst.: 0.2629 g AgCl.

$C_8H_6OCl_2$ . Ber. Cl 37.57. Gef. Cl 37.66.

Oxim: 0.38 g Keton werden in verd. alkoholischer Lösung mit 1.4 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 1.2 g Soda auf dem Wasserbade gekocht. Das Oxim zeigt den Schmp. 138°.

5.937 mg Sbst.: 0.345 ccm N (16°, 740.5 mm).

$C_8H_7ONCl_2$ . Ber. N 6.86. Gef. N 6.69.

<sup>23)</sup> J. Narbutt, B. 52, 1031 [1919].

<sup>24)</sup> F. Asinger u. G. Lock, Monatsh. Chem. 62, 344 [1933].

Spaltung: Aus 1.89 g (0.01 Mol) 3.5-Dichlor-acetophenon werden nach der beschriebenen Arbeitsweise 0.3 g zurückgewonnen. Bei Ansäuern der alkalischen Lösung fallen farblose Flocken, die sich als 3.5-Dichlor-benzoesäure erweisen (0.3 g vom Schmp. 188°, d. s. 19% d. Th.). Das Wasserdampf-Destillat verbraucht 15 ccm 0.1-n. Kalilauge. Die Hauptmenge ist eine undestillierbare, harzige Masse.

#### 2.5-Dichlor-acetophenon.

1.89 g (0.01 Mol) 2.5-Dichlor-acetophenon<sup>25)</sup> geben ein 2.4 ccm 0.1-n. Kalilauge verbrauchendes Destillat, d. s. 2.4% d. Th. Der Äther-Rückstand ist eine zähe, braune Masse, aus welcher kein Oxim mehr zu erhalten ist.

#### 2.4-Dichlor-acetophenon.

2.4-Dichlor-benzaldehyd<sup>25)</sup>: 51.5 g 2.4-Dichlor-toluol<sup>26)</sup> werden bei 180—200° mit 117 g Brom allmählich versetzt. Das Reaktionsgemisch wird durch 1-stdg. Rühren mit 80 ccm Schwefelsäure (*d* 1.84) bei 100°, schließlich kurze Zeit bei 140° verseift, bis keine Brom- und Bromwasserstoff-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Nach dem Erkalten wird auf Eis gegossen, filtriert und der rohe Aldehyd unter Zusatz von etwas Soda mit Wasserdampf destilliert, wobei 51.6 g 2.4-Dichlor-benzaldehyd vom Schmp. 74.5°<sup>27)</sup>, d. s. 92% d. Th., erhalten werden. Aus dem Rückstand werden neben geringen harzigen Beimengungen noch 1.6 g 2.4-Dichlor-benzoesäure vom Schmp. 164° erhalten, d. s. 2.6% d. Th.

Methyl-[2.4-dichlor-phenyl]-carbinol: 26 g (0.15 Mol) 2.4-Dichlor-benzaldehyd werden wie früher mit einer Grignard-Lösung aus 24 g Jodmethyl umgesetzt, wobei eine weit weniger heftige Reaktion als bei dem 2.6-Derivat beobachtet wird. Durch Destillation im Vak. werden neben 1.4 g aldehydhaltigem Vorlauf 18 g Methyl-[2.4-dichlor-phenyl]-carbinol als gelbliches Öl, welches bei 130—134°/11 mm siedet, erhalten, d. s. 63% d. Th.

Nitrobenzoat: 1 g Carbinol wird wie früher mit *p*-Nitro-benzoylchlorid benzoylet, das *p*-Nitrobenzoat zeigt den Schmp. 113° (aus Alkohol mit Kohle).

8.81 mg Sbst.: 0.343 ccm N (20°, 737.5 mm).

$C_{15}H_{11}O_4NCl_2$ . Ber. N 4.12. Gef. N 4.39.

2.4-Dichlor-acetophenon: 18 g Carbinol werden wie früher oxydiert und das rohe Keton mit 6.6 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 5 g Soda in alkoholischer Lösung oximiert, wobei 9.5 g Ketoxim vom Schmp. 148° (aus verd. Alkohol mit Kohle) erhalten werden.

7.725 mg Sbst.: 0.478 ccm N (20°, 741 mm).

$C_8H_7ONCl_2$ . Ber. N 6.86. Gef. N 7.02.

Durch 1-stdg. Erhitzen mit 100 ccm verd. Salzsäure (1:1) erhält man durch Ausäthern 7 g Keton vom Schmp. 29°, welches auscheinend noch nicht ganz rein ist, da E. Roberts und E. E. Turner<sup>11)</sup> für ein auf anderem Wege erhaltenes Keton den Schmp. 33—34° angeben.

0.1735 g Sbst.: 0.2632 g AgCl.

$C_8H_6OCl_2$ . Ber. Cl 37.57. Gef. Cl 37.53.

<sup>25)</sup> H. Erdmann u. E. Schwechten, A. **260**, 68 [1890], stellten diesen Aldehyd über das Benzalchlorid her. Obige Arbeitsweise ist aber weit bequemer.

<sup>26)</sup> H. Erdmann, B. **24**, 2769 [1891].

<sup>27)</sup> H. Erdmann u. E. Schwechten, A. **260**, 68 [1890], geben den Schmp. 70—71° an.

Spaltung: Aus 1.89 g (0.01 Mol) Keton wird durch Destillation mit Wasserdampf ein 6 ccm 0.1-*n*. Kalilauge verbrauchendes Destillat erhalten, d. s. 6% d. Th. Der Äther-Rückstand ist verharzt und gibt kein Oxim mehr.

### 2.3.6-Trichlor-acetophenon.

2.3.6-Trichlor-benzaldehyd<sup>28)</sup>: 22 g (0.1 Mol) 2.6-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd<sup>28)</sup> <sup>29)</sup> werden allmählich in eine Lösung von 75 g kryst. Zinnchlorür und 75 ccm Salzsäure (*d* 1.19) bei 50—60° eingetragen. Die entstandene weinrote Lösung wird mit Wasser verdünnt, in einer Kältemischung auf —5 bis 0° abgekühlt und mit 7 g Natriumnitrit in wenig Wasser diazotiert. Die Diazolösung wird in eine heiße Lösung von 20 g Kupferchlorür in 100 ccm Salzsäure (*d* 1.19) eingegossen und der 2.3.6-Trichlor-benzaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Ausb. 6 g vom Schmp. 86°, d. s. 29% d. Th.

Methyl-[2.3.6-trichlor-phenyl]-carbinol: Aus 17 g Aldehyd werden 15.6 g Carbinol erhalten, d. s. 85% d. Th. Methyl-[2.3.6-trichlor-phenyl]-carbinol bildet farblose Krystalle vom Schmp. 87—88° und Sdp.<sub>11</sub> 149—155°.

0.12 g Sbst.: 0.2294 g AgCl.

$C_8H_7OCl_3$ . Ber. Cl 47.23. Gef. Cl 47.29.

Benzoat: 1 g Carbinol gibt wie früher ein farblose Krystalle bildendes Benzoat vom Schmp. 106.5° (aus Alkohol).

0.2125 g Sbst.: 0.2757 g AgCl.

$C_{15}H_{11}O_2Cl_3$ . Ber. Cl 32.32. Gef. Cl 32.10.

2.3.6-Trichlor-acetophenon: 10 g Carbinol geben bei der Oxydation 5.3 g Keton, d. s. 53% d. Th. 2.3.6-Trichlor-acetophenon bildet farblose, aromatisch riechende Krystalle vom Schmp. 63°.

0.1977 g Sbst.: 0.3792 g AgCl.

$C_8H_5OCl_3$ . Ber. Cl 47.65. Gef. Cl 47.45.

Spaltung: 2.23 g (0.01 Mol) 2.3.6-Trichlor-acetophenon geben wie früher durch Destillation des Äther-Rückstandes 1.48 g 1.2.4-Trichlor-benzol vom Sdp.<sub>752</sub> 217—220° und Schmp. 14.5° <sup>30)</sup>, d. s. 82% d. Th. Durch Wasserdampfdestillation wird ein 89 ccm 0.1-*n*. Kalilauge verbrauchendes Destillat erhalten (entspr. 89% d. Th. Essigsäure).

### 2.4.6-Trichlor-acetophenon.

Methyl-[2.4.6-trichlor-phenyl]-carbinol: Aus 20.9 g (0.1 Mol) 2.4.6-Trichlor-benzaldehyd<sup>28)</sup> <sup>31)</sup> werden 21 g Carbinol erhalten, d. s. 93% d. Th. Die Einwirkung ist weit weniger heftig als bei den Dichlor-benzaldehyden. Der Äther-Rückstand krystallisiert und ist sofort schmp.-rein. Methyl-[2.4.6-trichlor-phenyl]-carbinol bildet farblose Nadeln vom Schmp. 76.5° (aus Ligroin) und Sdp.<sub>17</sub> 158—163° (korr.).

0.1395 g Sbst.: 0.2669 g AgCl.

$C_8H_7OCl_3$ . Ber. Cl 47.23. Gef. Cl 47.33.

<sup>28)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 199943; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **9**, 204.

<sup>29)</sup> J. Meisenheimer, W. Theilacker u. O. Beißwenger, A. **495**, 254 [1932].

<sup>30)</sup> F. Beilstein u. A. Kurbatow, A. **192**, 230 [1878].

<sup>31)</sup> G. Lock, B. **66**, 1527 [1933].

2.4.6-Trichlor-acetophenon: Aus 10 g Carbinol werden wie früher 7.7 g Keton erhalten, d. s. 77% d. Th., welches farblose Krystalle vom Schmp. 51.5° (aus Alkohol) bildet.

0.1564 g Sbst. : 0.2996 g AgCl.

$C_8H_5OCl_3$ . Ber. Cl 47.65. Gef. Cl 47.39.

Spaltung: 2.23 g (0.01 Mol) 2.4.6-Trichlor-acetophenon vom Schmp. 51.5° geben wie früher 1.55 g 1.3.5-Trichlor-benzol vom Schmp. 59°. Durch Krystallisation aus verd. Methanol mit Kohle wird der Schmp. auf 61° erhöht. Der Misch-Schmp. mit *symm.* Trichlor-benzol vom Schmp. 62—63°<sup>32)</sup> liegt bei 62°. Die Bestimmung der Essigsäure ergibt einen Verbrauch von 79.6 ccm 0.1-n. Kalilauge, d. s. 80% d. Th.

Ein Spaltungsversuch mit 1.1 g (0.005 Mol) des von Fuson, Bertetti und Ross<sup>8)</sup> beschriebenen „2.4.6-Trichlor-acetophenon vom Schmp. 157°“ ergibt durch Ansäuern 0.9 g Ausgangsprodukt zurück. Das Wasserdampf-Destillat verbraucht etwa 1 ccm 0.1-n. Kalilauge.

#### 2.3.4.5.6-Pentachlor-acetophenon.

Aus 4.15 g Methyl-[pentachlor-phenyl]-carbinol<sup>33)</sup> werden wie früher 3.5 g Keton erhalten, d. s. 85% d. Th. Pentachlor-acetophenon bildet farblose Krystalle vom Schmp. 90° (Aus Alkohol). Der Misch-Schmp. mit dem durch die unten beschriebene Spaltung erhaltenen Pentachlor-benzol vom Schmp. 86° gibt starke Depression (etwa 20—30°).

0.1141 g Sbst. : 0.2795 g AgCl.

$C_8H_3OCl_5$ . Ber. Cl 60.68. Gef. Cl 60.59.

Spaltung: Aus 2.5 g Pentachlor-acetophenon werden nach der wie früher durchgeführten Spaltung bei Titration des Wasserdampf-Destillates 66.3 ccm 0.1-n. Kalilauge verbraucht, entsprechend 77.5% d. Th. an Essigsäure. Der Äther-Rückstand besteht aus 1.91 g Pentachlor-benzol (Schmp. 78°), das nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol mit Kohle den Schmp. 86° und mit Pentachlor-benzol vom Schmp. 87°<sup>31)</sup> den Misch-Schmp. 86.5° zeigt.

<sup>32)</sup> V. Meyer u. J. J. Sudborough, B. **27**, 3151 [1894]; Jackson u. Lamar, Amer. chem. Journ. **18**, 667; G. Lock, B. **66**, 1533 [1933], Fußnote 36.

<sup>33)</sup> Unveröffentlicht.