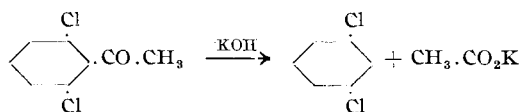


88. Gunther Lock und Roswitha Schreckeneder: Über die Spaltung von Ketonen mit Alkalien, II. Mitteil.: Brom-, Methyl- und Nitro-acetophenone.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 7. Februar 1939.)

In der I. Mitteilung¹⁾ wurde der Einfluß von kernständigen Chloratomen auf die Spaltung von Acetophenon mit Kalilauge untersucht und gefunden, daß unter den angewandten Reaktionsbedingungen die geprüften Chloracetophenone auf zweierlei Art zu reagieren vermögen. Chloracetophenone mit mindestens einem unsubstituierten, orthoständigen Wasserstoffatom im Benzolkern spalten sich, ebenso wie das unsubstituierte Acetophenon selbst, unvollständig unter Bildung der entsprechenden Benzoesäure und höherkondensierten, verharzten Stoffen. Bei einigen Dichloracetophenonen sind überhaupt keine Säuren, sondern nur harzartige Massen erhalten worden. Polychloracetophenone, die mindestens beide zur Carbonylgruppe benachbarten Wasserstoffatome im Benzolkern durch Chloratome ersetzt haben, spalten sich leicht und vollständig in Essigsäure und Polychlorbenzol:



In vorliegender Arbeit wird der Einfluß von Brom-Atomen, Methyl- und Nitro-Gruppen auf die Spaltung von Acetophenonen mit Ätzalkalien studiert, wobei 3.4.5- und 2.4.6-Tribrom-, 2.3.4.5-Tetrabromacetophenon, 2-, 3- und 4-Methyl-, 2.4- und 2.5-Dimethyl-, 2.4.6-Tri-methylacetophenon, 2- und 3-Nitroacetophenon in den Bereich dieser Untersuchung gezogen werden. Die genannten Bromacetophenone, von denen das Tetrabrom-Derivat noch nicht beschrieben worden ist, werden aus den entsprechenden Benzaldehyden durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid zu den Methylphenylcarbinolen und folgender Oxydation zu den Ketonen hergestellt. Die bisherige Darstellungsweise von 3.4.5-Tribrombenzaldehyd ist umständlich, er wird bequemer aus dem leicht zugänglichen 3.4.5-Tribromtoluol über das Benzalbromid hergestellt. 2.4.6-Tribrombenzaldehyd wird auf gleiche Weise erhalten, doch geht in diesem Falle die Bromierung nur langsam und unvollständig vor sich; sie bietet daher keine besonderen Vorteile vor der von W. Fuchs²⁾ angewandten Arbeitsweise aus 2.4.6-Tribrom-3-amino-benzaldehyd durch Eliminierung der Aminogruppe, insbesondere wenn man die Diazotierung des Amino-benzaldehyds nicht mit Kaliummetabisulfit in rauchender Salpetersäure, sondern einfach in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit durchführt. Die geringe Bromierungsgeschwindigkeit des *symm.* Tribromtoluols zum Benzalbromid steht in Übereinstimmung mit einer früher gemachten Beobachtung³⁾, wonach 2.6-Dibromtoluol zum Benzylbromid leicht, zum Benzalbromid aber nur schwierig umzusetzen ist. Es ist anzunehmen, daß die Ursache dieser Hemmung in der Gegenwart der beiden orthoständigen Bromatome zu suchen ist.

¹⁾ G. Lock u. E. Böck, B. **70**, 916 [1937].

²⁾ Monatsh. Chem. **36**, 113 [1915]; vergl. J. J. Blanksma, C. **1912** II, 1964.

³⁾ G. Lock, B. **68**, 1507 [1935].

Die unter den früher¹⁾ angewandten Bedingungen durchgeführten Spaltungsversuche dieser Polybrom-acetophenone mit 50-proz. Kalilauge geben nur im Falle des 2.4.6-Tribrom-acetophenons glatte Spaltung, und zwar in *symm.* Tribrom-benzol und Essigsäure, während 3.4.5-Tribrom-acetophenon nur etwa 30% d. Th. an 3.4.5-Tribrom-benzoesäure gibt. 2.3.4.5-Tetrabrom-acetophenon verharzt dabei fast vollständig. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem eingangs erwähnten der Chlor-acetophenone. Hervorzuheben ist, daß das, mit Ausnahme eines orthoständigen Wasserstoffatoms, mit Bromatomen im Benzolkern vollständig substituierte Tetrabrom-acetophenon seine Acetylgruppe nicht abspaltet, wodurch besonders deutlich dargetan wird, daß nur die orthoständigen Bromatome wesentlichen Einfluß auf die Art der Ketonspaltung haben.

Über die Spaltung von Methyl-acetophenonen liegen nur Angaben von N. S. Koslow und Mitarbb.⁴⁾ vor, nach denen 4-Methyl- und 2.4-Dimethyl-acetophenone⁵⁾ in der Kalischmelze die entsprechenden homologen Benzoesäuren liefern. Bei der Spaltung des Acetophenons mit Ätzkali bei 225—250° werden etwa 20% d. Th. Benzoesäure erhalten, das Hauptprodukt ist eine harzartige Masse, aus der etwa 8% Triphenyl-benzol abgetrennt werden können. 4-Methyl-acetophenon setzt sich unter den bei den Brom-acetophenonen angewandten Bedingungen nur in untergeordnetem Maße um, es werden nur etwa 5% *p*-Toluylsäure erhalten, der Rest ist unverändertes Keton. Um eine vollständigere Umsetzung zu erzielen, werden schärfere Bedingungen gewählt. Mit einem leicht schmelzbaren Gemenge gleicher Teile Kalium- und Natriumhydroxyd in derselben Versuchsanordnung wie früher, werden nach 3-stdg. Erhitzen auf 210° (im Bade) etwa 40% *p*-Toluylsäure erhalten, der Rest sind höhersiedende Kondensationsprodukte des Ketons. Es hat daher auch eine Erhöhung der Reaktionsdauer (auf 15 Stdn.) keine Erhöhung der Toluylsäure-Ausbeute zur Folge. Ein ähnlicher Versuch, der im Nickeltiegel unter Rühren durchgeführt wird, hat dasselbe Ergebnis.

Ähnlich verhält sich Acetophenon selbst. Mit 50-proz. Kalilauge werden in 24 Stdn. bei 150° nach G. Lock und E. Böck¹⁾ 5% Benzoesäure gebildet, während N. S. Koslow und Mitarbb.⁴⁾ in der Kalischmelze bei 220—250° 20% erhalten. Unter den bei 4-Methyl-acetophenon angewandten schärferen Bedingungen werden von uns 30% d. Th. Benzoesäure beobachtet, der Rest sind höherkondensierte Produkte.

2- und 3-Methyl-acetophenon geben in der Ätzalkalischmelze bei 210° etwa 30% *o*- bzw. 40% *m*-Toluylsäure. Die Umsetzung der Polymethyl-acetophenone geht schwieriger vor sich; 2.4- und 2.5-Dimethyl-acetophenon spalten 23 bzw. 13% d. Th. Dimethylbenzoesäure ab. *symm.* Trimethyl-acetophenon gibt in der Ätzalkalischmelze selbst bei seinem Siedepunkte weder Mesitylen noch Säure; das Reaktionsprodukt ist eine harzartige Masse.

Über die Spaltung der Nitro-acetophenone liegen bisher keine Angaben vor. 2-Nitro-acetophenon gibt mit 10-proz. Kalilauge 2-Nitro-

⁴⁾ C. 1937 I, 2369.

⁵⁾ Ausbeute-Angaben fehlen. Im Zentralblatt-Referat stehen die Bezeichnungen: 1.3-Dimethyl-acetophenon und 1.3-Dimethyl-benzoesäure, worunter wahrscheinlich 2.4-Dimethyl-acetophenon und 2.4-Dimethyl-benzoesäure zu verstehen sind.

benzoesäure neben viel Harz. 3-Nitro-acetophenon bleibt mit Kalilauge verschiedener Konzentration z. Tl. unverändert, z. Tl. verharzt es. Bildung von Essigsäure kann in beiden Fällen nicht nachgewiesen werden.

Brom-, Methyl- und Nitro-acetophenone werden also mit Ätzalkalien wie die früher untersuchten Chlor-acetophenone an der aliphatischen Seite unter Bildung substituierter Benzoesäuren, diortho-substituierte Halogenacetophenone an der aromatischen Seite unter Bildung von Essigsäure und Dihalogen-benzol gespalten. *symm.* Trimethyl-acetophenon gibt mit Kalilauge keine Essigsäure, sondern verharzt.

Beschreibung der Versuche.

3.4.5-Tribrom-acetophenon.

3.5-Dibrom-4-amino-toluol: Die Bromierung des *p*-Toluidins erfolgt nach K. Fries⁶⁾ und W. Fuchs²⁾ in essigsaurer Lösung. Bei den angewendeten größeren Ansätzen ist es zweckmäßig, die angegebenen Essigsäuremengen um die Hälfte herabzusetzen: 53.5 g (0.5 Mol) *p*-Toluidin werden in 250 ccm Essigsäure gelöst und unter Kühlung und Rühren mit einer Lösung von 52 ccm Brom in 50 ccm Essigsäure versetzt, wobei ein dicker Brei des Bromhydrats ausfällt. Es ist wesentlich, dieses durch Zusatz von Wasser zu zersetzen, bevor es aus Alkohol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt nach Aufarbeiten der Mutterlaugen 86% d. Th. vom Schmp. 79°.

3.4.5-Tribrom-benzaldehyd: 30 g 3.4.5-Tribrom-toluol⁷⁾ werden in einer Glasschliffapparatur während 4 Stdn. unter Belichtung mit einer 500-Wattlampe bei 160—180° mit 11 ccm Brom allmählich versetzt, bis alles Brom verbraucht ist. Das beim Erkalten erstarrende Reaktionsprodukt (44.5 g vom Schmp. 74°) gibt nach Krystallisation aus Alkohol 37 g 3.4.5-Tribrom-benzaldehyd in farblosen Nadeln vom Schmp. 76.5°.

0.1848 g Sbst.: 0.3565 g AgBr (Carius).

C₇H₃Br₅. Ber. Br 82.13. Gef. Br 82.10.

3.4.5-Tribrom-benzaldehyd: Die Herstellung des Aldehyds erfolgt durch Verseifen des Benzaldehydbromids mit Schwefelsäure, wobei es aber nicht notwendig ist, gereinigtes Benzaldehydbromid zu verwenden. Das Rohprodukt (Schmp. 74°) wird unter Rühren mit einem Gemisch von 100 ccm Schwefelsäure (*d* 1.84) und 5 ccm rauchender Schwefelsäure (mit 65% Anhydrid) auf 130—140° erhitzt, bis die auftretenden Brom- und Bromwasserstoff-Dämpfe verschwunden sind (Dauer etwa 2 Stdn.). Durch Aufgießen auf Eis, Aufnehmen in Äther, Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung, Verdampfen des Äthers und Krystallisation des Rückstandes aus Alkohol werden 22 g 3.4.5-Tribrom-benzaldehyd vom Schmp. 108°⁸⁾ erhalten (70% d. Th.). Durch Ansäuern der Sodalösung werden 2 g 3.4.5-Tribrom-benzoesäure (Schmp. 240°, *korr.*)⁹⁾ gefällt.

Methyl-[3.4.5-tribrom-phenyl]-carbinol: Eine Methyl-magnesiumjodid-Lösung aus 1.6 g Magnesium, 9 g Jodmethyl und 25 ccm absol. Äther wird zu einer ätherischen Verteilung von 22 g 3.4.5-Tribrom-benzaldehyd unter Kühlung hinzugefügt und schließlich zum schwachen

⁶⁾ A. 346, 166 [1906].

⁷⁾ Aus 3.5-Dibrom-4-toluidin nach F. Asinger, Journ. prakt. Chem. [2] 142, 297 [1935]; vergl. J. Cohen u. P. Dutt, Journ. chem. Soc. London 105, 516 [1914].

⁸⁾ J. J. Blanksma, C. 1912 II, 1964.

⁹⁾ F. Asinger, Journ. prakt. Chem. [2] 142, 298 [1935].

Sieden erhitzt. Nach Zersetzung mit verd. Salzsäure, Ausäthern und Vakuumdestillation werden 15 g Carbinol erhalten (65% d. Th.). Farbloses, dickflüssiges Öl, Sdp.₁₄ 205—210°, das erst nach längerem Stehenlassen Krystallansätze zeigt. Bei starker Abkühlung erstarrt es glasig.

0.1000 g Sbst.: 0.1573 g AgBr.

$C_8H_7OBr_3$. Ber. Br 66.68. Gef. Br 66.94.

3.4.5-Tribrom-acetophenon: 7 g Methyl-[3.4.5-tribrom-phenyl]-carbinol werden in Essigsäure gelöst, in der Wärme mit einer essigsäuren Lösung von 3 g Chromtrioxyd versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Durch Verdünnen mit Wasser und Krystallisation aus Alkohol werden 5 g 3.4.5-Tribrom-acetophenon vom Schmp. 135¹⁰⁾ erhalten (66% d. Th.). Der Schmp. des Ketoxims liegt bei 174°.

0.9114 mg Sbst.: 0.31 ccm N (16°, 734 mm).

$C_8H_6ONBr_3$. Ber. N 3.76. Gef. N 3.80.

Spaltung: 1.78 g (0.005 Mol) 3.4.5-Tribrom-acetophenon werden mit 12.5 g 50-proz. Kalilauge im Nickelrohr¹⁾ 24 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser werden durch Ausäthern 0.6 g unzersetztes Keton, durch Filtration 0.61 g verharztes Reaktionsprodukt entfernt. Das Filtrat wird mit Phosphorsäure angesäuert, wobei 0.55 g 3.4.5-Tribrom-benzoesäure (Schmp. 240⁹⁾) ausfallen (30% d. Th.). Im Filtrat können keine wesentlichen Mengen Essigsäure nachgewiesen werden.

2.4.6-Tribrom-acetophenon.

2.4.6-Tribrom-3-amino-toluol: Auch hier kann die von K. Fuchs²⁾ angewandte Essigsäure-Menge bei größeren Ansätzen erheblich herabgesetzt werden. Die Herstellung erfolgt analog der des 3.5-Dibrom-4-amino-toluols, nur werden hier 3 Mol. Brom verwendet (auf 53.5 g *m*-Toluidin: 150 ccm Essigsäure und 80 ccm Brom); Ausb. 168 g (97% d. Th.). Schmp. 101—102°.

2.4.6-Tribrom-toluol: 50 g 2.4.6-Tribrom-3-amino-toluol werden in 500ccm Alkohol gelöst, 60ccm verd. Schwefelsäure (1:1) zugefügt, erwärmt, 10 g Natriumnitrit allmählich eingetragen und 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert *symm.*-Tribrom-toluol aus, weitere Mengen werden durch Einengen der Mutterlauge erhalten. Ausb. 40 g (84% d. Th.). Schmp. 70¹¹⁾.

2.4.6-Tribrom-benzaldehyd. a) aus 2.4.6-Tribrom-toluol: 10 g *symm.*-Tribrom-toluol werden ähnlich dem 3.4.5-Isomeren bei einer Höchsttemperatur von 220° während 12 Stdn. mit 10 g Brom versetzt und das Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure verseift. Es werden 2.5 g *symm.*-Tribrom-benzaldehyd erhalten, d. s. 24% d. Th. (Schmp. 97°, aus Alkohol).

b) aus 2.4.6-Tribrom-3-amino-benzaldehyd²⁾: 9 g dieses Amino-benzaldehyds werden in 90 ccm Alkohol gelöst, mit 10 ccm verd. Schwefelsäure (1:1) versetzt und in der Wärme 2 g Natriumnitrit zugefügt. Schließlich wird 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, verdünnt und die Fällung aus Alkohol krystallisiert; Ausb. 5 g vom Schmp. 98° (58% d. Th.). Durch wiederholte Krystallisation des nach a) und b) gewonnenen *symm.*-Tribrom-benzaldehydes werden gelbliche Spieße vom Schmp. 101° erhalten (Lit.-Angabe: 99⁰⁾ ²⁾

¹⁰⁾ W. J. Bruining, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 655 [1923].

¹¹⁾ E. Wroblewski, A. **168**, 195 [1873]; R. Nevile u. A. Winther, B. **13**, 975 [1880].

Methyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-carbinol: Eine ätherische Lösung von 3.3 g *symm.*-Tribrom-benzaldehyd wird in eine Methylmagnesiumjodid-Lösung aus 1.5 g Jodmethyl, 0.32 g Magnesium und 5 ccm Äther eingetragen und zum Sieden erhitzt. Die übliche Aufarbeitung gibt 3 g Carbinol (87% d. Th.). Dickliches, farbloses Öl vom Sdp.₁₇ 195°, das erst bei längerem Stehenlassen in der Kälte zu krystallisieren beginnt.

0.0903 g Sbst.: 0.1410 g AgBr.

$C_8H_7OBr_3$. Ber. Br 66.86. Gef. Br 66.45.

2.4.6-Tribrom-acetophenon: 9 g Carbinol werden in 30 ccm Essigsäure gelöst und mit 3 g Chromtrioxyd in 10 ccm Eisessig auf dem Wasserbad erwärmt. Durch Verdünnen mit Wasser fällt ein bald erstarrendes Öl, das durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Ausb. 6.5 g vom Schmp. 91.5°²) (72.5% d. Th.).

0.145 g Sbst.: 0.2297 g AgBr.

$C_8H_5OBr_3$. Ber. Br 67.23. Gef. Br 67.41.

Spaltung: 3.57 g (0.01 Mol.) 2.4.6-Tribrom-acetophenon werden mit 25 g 50-proz. Kalilauge 24 Stdn. auf 150° erhitzt. Durch Lösen in Wasser und Ausäthern werden 3.1 g *symm.*-Tribrom-benzol (Schmp. 120°) erhalten. Der wäßrige Anteil wird mit Phosphorsäure angesäuert und mit Wasserdampf die Essigsäure übergetrieben. Zur Titration des Destillates werden 93 ccm 0.1-n. Kalilauge verbraucht (93% d. Th.).

2.3.4.5-Tetrabrom-acetophenon.

Methyl-[2.3.4.5-tetrabrom-phenyl]-carbinol: 6.33 g (0.015 Mol.) 2.3.4.5-Tetrabrom-benzaldehyd¹²⁾ werden in ätherischer Aufschlammung mit einer Methylmagnesiumjodid-Lösung (aus 0.48 g Magnesium und 2.3 g Jodmethyl) umgesetzt. Das Rohcarbinol (6 g) wird aus Ligroin umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 142°, die mit 2.3.4.5-Tetrabrom-benzaldehyd gemischt, starke Depression zeigen. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und Ligroin.

0.1430 g Sbst.: 0.2450 g AgBr.

$C_8H_6OBr_4$. Ber. Br 73.04. Gef. Br 72.91.

2.3.4.5-Tetrabrom-acetophenon: Das oben erhaltene Rohcarbinol (6 g) wird mit 1.5 g Chromtrioxyd in Essigsäure oxydiert. Ausb. 4.2 g Keton (70% d. Th.). Farblose Krystalle vom Schmp. 120°; eine Misch-Schmp.-Bestimmung mit 2.3.4.5-Tetrabrom-benzaldehyd gibt starke Erniedrigung. Es ist leicht löslich in Benzol und heißen Alkohol, schwerer in Ligroin und Petroläther.

0.0628 g Sbst.: 0.108 g AgBr.

$C_8H_4OBr_4$. Ber. Br 73.39. Gef. Br 73.19.

Spaltung: 2.19 g 2.3.4.5-Tetrabrom-acetophenon werden wie früher mit Kalilauge behandelt. Durch Ansäuern und Krystallisieren des Ätherrückstandes werden 0.02 g Keton zurückerhalten. Die alkalische Lösung wird durch Filtration von harzigen Anteilen (1.8 g) befreit und angesäuert. Durch Ausäthern kann keine Säure erhalten werden.

4-Methyl-acetophenon.

Spaltung mit Kalilauge: 1.34 g (0.01 Mol) 4-Methyl-acetophenon¹³⁾ werden im Nickelrohr mit 25 g 50-proz. Kalilauge 24 Stdn. auf 150° erhitzt.

¹²⁾ J. J. Blanksma, C. 1912 II, 1965.

¹³⁾ R. Sorge, B. 35, 1069 [1902].

Bei der Aufarbeitung werden 1.2 g Keton zurückerhalten, außerdem werden 0.07 g *p*-Toluylsäure (Schmp. 179⁰) abgeschieden.

Ätzalkalischmelze: 2.68 g 4-Methyl-acetophenon werden mit einem gepulverten Gemenge von je 5 g Kalium- und Natriumhydroxyd im Nickelrohr 3 Stdn. auf 200—210⁰ (im Ölbad) erhitzt. Es werden 1.1 g *p*-Toluylsäure (Schmp. 178⁰), d. s. 40.5% d. Th. nachgewiesen, der Rest sind 1.5 g höhersiedende Kondensationsprodukte. Dasselbe Ergebnis hat ein Versuch von 15-stdg. Dauer und eine Schmelze, die in einem Nickeltiegel unter Rühren bei 230—240⁰ (im Ölbad) durchgeführt wird. Bei Wasserdampf-Destillation der angesäuerten Schmelze wird kein saures Destillat (Essigsäure) erhalten.

2-Methyl-acetophenon.

34.2 g 2-Brom-toluol¹⁴) werden mit 80 ccm absol. Äther vermischt und zu 4.8 g Magnesiumspänen zutropfen gelassen. Diese Grignard-Lösung wird unter Kühlung allmählich mit 10 g Acetaldehyd versetzt, mit Eis und verd. Salzsäure geschüttelt und die ätherische Lösung abgedampft. Der Äther-rückstand (etwa 20 g) wird in 40 ccm Essigsäure gelöst und mit 8 g Chromtrioxyd in 30 ccm Eisessig oxydiert. Nach der anfänglich heftigen Einwirkung wird auf dem Wasserbad 1 Stde. erwärmt, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Sodalösung geschüttelt, verdampft und der Rückstand im Vak. destilliert, wobei 16 g 2-Methyl-acetophenon (60% d. Th.) vom Sdp.₂₀ 105⁰ erhalten werden¹⁵).

Semicarbazon: 1 g 2-Methyl-acetophenon wird mit 1 g Semicarbazid-Base (aus dem Chlorhydrat mit Soda) und 10 ccm Alkohol 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Ausb. 1.1 g Semicarbazon vom Schmp. 203⁰ (78% d. Th.).

Spaltung: 2.68 g (0.01 Mol) 2-Methyl-acetophenon werden analog dem 4-Methyl-Derivat mit Ätzalkali geschmolzen, wobei die Bildung von 1.8 g höherkondensierten Produkten und von 0.75 g *o*-Toluylsäure (27.5% d. Th.), Schmp. 100⁰, beobachtet wird. Durch Wasserdampf-Destillation kann keine Essigsäure nachgewiesen werden.

3-Methyl-acetophenon.

Die Darstellung erfolgte aus 3-Brom-toluol¹⁶) nach K. von Auwers und H. Kolligs¹⁵), die Ausbeute beträgt 50% d. Th. (Sdp.₁₂ 109⁰). Zur Identifizierung wird das Keton wie das 2-Methyl-Derivat in das Semicarbazon übergeführt (1.2 g vom Schmp. 197⁰, d. s. 80% d. Th.).

Spaltung: 2.68 (0.01 Mol) 3-Methyl-acetophenon geben in der wie oben durchgeführten Ätzalkalischmelze 1.5 g höhersiedende Kondensationsprodukte und 1.05 g *m*-Toluylsäure (39% d. Th.), Schmp. 110⁰. Essigsäure kann nicht nachgewiesen werden.

¹⁴) Organische Synthesen I, S. 129 (F. Vieweg u. S., Braunschweig 1937).

¹⁵) K. v. Auwers, A. 408, 242, 243 [1920]; K. v. Auwers u. H. Kolligs, B. 55, 41 [1922]; F. Eisenlohr u. L. Schulz, B. 57, 1808 [1924]. — In der letztgenannten Arbeit befindet sich auf S. 1816 ein sinnstörender Druckfehler: *m*-Äthyl-toluol wird aus Methyl-*m*-tolyl-carbinol hergestellt, nicht aus Äthyl-*m*-tolyl-carbinol. Auch die Schmelzpunkte der Semicarbazone von 2- und 3-Methyl-acetophenon sind ungenau angegeben: 177—178⁰ und 190⁰, während wir in Übereinstimmung mit K. v. Auwers: 203⁰ und 197—198⁰ finden.

¹⁶) E. Wroblewsky, A. 168, 158 [1873].

2.4- und 2.5-Dimethyl-acetophenon.

2.96 g (0.02 Mol) 2.4-Dimethyl-acetophenon¹⁷⁾ bzw. 2.5-Dimethyl-acetophenon¹⁸⁾ geben in der Ätzalkalischmelze neben etwa 2 g höhersiedenden Produkten 0.7 g 2.4-Dimethyl-benzoesäure (Schmp. 124⁰, 23% d. Th.) bzw. 0.4 g 2.5-Dimethyl-benzoesäure (Schmp. 130.5⁰, 13% d. Th.).

2.4.6-Trimethyl-acetophenon.

3.24 g (0.01 Mol) *symm.*-Trimethyl-acetophenon¹⁹⁾ geben in der wie oben durchgeführten Ätzalkalischmelze durch Ausäthern der alkalischen Lösung 2.4 g eines Ätherrückstandes, der z. Tl. aus Ausgangsmaterial, z. Tl. aus höhersiedenden Anteilen besteht. Es ist weder die Bildung einer Fettsäure, noch die einer Benzoesäure nachzuweisen. Eine weitere Schmelze, die während 15 Stdn. bei 240⁰ durchgeführt wird, gibt 3.1 g Ätherrückstand, der 1.5 g *symm.*-Trimethyl-acetophenon enthält, der Rest ist höhersiedend. Säuren sind nicht nachweisbar. Schließlich wird noch eine Schmelze im Nickeltiegel unter Rühren mit einem Eisenrührer bei 260⁰ (im Bade) durchgeführt, wobei nur höhersiedende Kondensationsprodukte gebildet werden.

Acetophenon.

2.4 g (0.02 Mol) Acetophenon (Merck) werden mit 10 g Kalinatrongemenge 3 Stdn. auf 210⁰ erhitzt, wobei neben 1.6 g Höhersiedendem, 0.75 g Benzoesäure (31% d. Th.) erhalten werden. Essigsäure ist nicht nachweisbar.

2-Nitro-acetophenon.

1.65 g (0.01 Mol) 2-Nitro-acetophenon²⁰⁾ werden mit 10 g 10-proz. Kalilauge 12 Stdn. auf dem kochenden Wasserbad erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Durch Ausäthern der dunklen Lösung können geringe Mengen unveränderten Ketons entfernt werden. Nach Ansäuern mit Phosphorsäure kann durch Wasserdampf-Destillation kein saures Destillat erhalten werden. Durch Ausäthern und Krystallisation des Rückstandes aus Wasser unter Zusatz von Kohle werden 0.8 g *o*-Nitro-benzoesäure vom Schmp. 140⁰ erhalten.

3-Nitro-acetophenon.

1.65 g 3-Nitro-acetophenon²¹⁾ werden wie oben mit 150 ccm 10-proz. Kalilauge 1 Stde. erhitzt. Durch Ausäthern werden neben 0.7 g unverändertem Keton 0.4 g verharzte Stoffe erhalten. Durch Ansäuern wird eine dunkelgefärbte Säure gewonnen (0.15 g), aus der keine *m*-Nitro-benzoesäure rein abzuscheiden ist. Essigsäure-Bildung ist nicht nachweisbar. Ähnliche Ergebnisse haben Versuche mit überschüssiger 0.1-*n*. Kalilauge und mit berechneter Menge 10-proz. Kalilauge.

¹⁷⁾ A. Claus, B. **19**, 230 [1886].

¹⁸⁾ A. Claus u. R. Wollner, B. **18**, 1856 [1885].

¹⁹⁾ V. Meyer u. R. Molz, B. **30**, 1270 [1897]; M. Dittrich u. V. Meyer, A. **264**, 138 [1891]. ²⁰⁾ H. Gevekoht, B. **15**, 2084 [1882]; A. **221**, 325 [1883].

²¹⁾ St. v. Kostanecki u. J. Tambor, B. **34**, 1690 [1901]; H. Rupe, A. Braun u. K. v. Zembruski, B. **34**, 3522 [1901].