

Die Existenz des oben erwähnten unbekannten Edelgases vom Atomgewicht 153 läßt sich mit Bestimmtheit voraussagen, weil die Gruppe der Edelerden die einzige Gruppe ist, in der kein Edelgas enthalten ist, und weil diese Gruppe sich nicht auf die andern Gruppen verteilen läßt, insofern sie Elemente enthält, die den Alkalien, wie das Gadolinium, und andre, wie das Praseodym, die dem Wismut ähneln.

Das Atomgewicht dieses Gases folgt einerseits aus seinen Beziehungen zu den Edelerden, ferner weil sein Atomgewicht in einem einfachen Verhältnis zu den Atomgewichten der andern Edelgase steht (es ist gleich mit  $\frac{Nt + Kr}{2}$ ).

Die beigegebene Tafel zeigt nun ferner, daß sämtliche Edelmetalle, schwer schmelzbare Metalle, flüchtige Metalle, Edelerden, radioaktive Metalle usw. neben einander im System sich befinden.

In der anfangs erwähnten Arbeit, als deren Folge dieses periodische System der Elemente entstanden ist, habe ich gezeigt, daß die Substanzen auf Grund der einer Umkehrung der Radioaktivität entsprechenden Erscheinungen in den Hittorf-Röhren als durch Abkühlung aus Energien entstanden aufzufassen sind.

Es ist mir dort gelungen, ohne Benutzung irgend welcher Hypothesen die Eigenschaften der verschiedenen Elemente sowie auch alle Naturerscheinungen lediglich auf Grund experimentell bewiesener, unbestrittener Tatsachen zu erklären.

Halle a. S., den 14. August 1916.

#### 234. W. Borsche, L. Stackmann und J. Makaroff-Semljanski: Über Mononitro-halogenbenzole mit beweglichem Halogen<sup>1)</sup>.

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 11. August 1916.)

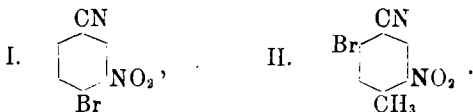
Es ist eine vielfach untersuchte und allgemein bekannte Erscheinung, daß sich aromatisch gebundenes Halogen von aliphatisch gebundenem durch seine geringe Beweglichkeit unterscheidet, daß aber diese durch Einführung einer Nitrogruppe in *ortho*- oder *para*-Stellung erhöht und durch zwei *o*, *o'*- oder *o*, *p*-ständige so weit gesteigert wird, daß sie die von aliphatisch gebundenem Halogen erreicht, wenn nicht übertrifft. Das typische Beispiel dafür ist *o*, *p*-Dinitro-chlorbenzol,

<sup>1)</sup> Vergl. auch L. Stackmann, »Über Mononitro-halogenbenzole mit beweglichem Halogen«, Dissertat., Göttingen 1913. Die Promotionsarbeit von J. Makaroff-Semljanski, deren Thema dem gleichen Arbeitsgebiet entnommen war, ist infolge des Krieges leider unvollendet geblieben.

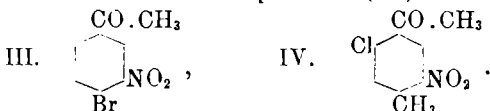


das ähnlich häufig und unter ähnlichen Bedingungen wie gewisse Halogenalkyle zum Ersatz von H an O, S, N oder C verwandt worden ist<sup>1)</sup>. Schöpf<sup>2)</sup> hat dann gezeigt, daß auch andere ungesättigte Gruppen, .CN, .CO<sub>2</sub>H, .CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> usw., in demselben Sinne wie die Nitrogruppe wirken<sup>3)</sup>. Er konnte mit ihrer Hilfe sowohl aus *o*- wie aus *p*-Nitro-halogenbenzolen *o*, *p*-Disubstitutionsprodukte gewinnen, die sich mit Ammoniak und primären Aminen fast ebenso leicht wie 2,4-Dinitro-halogenbenzole umsetzten. Seine gelegentlich geäußerte Absicht, diese Versuche nach verschiedenen Richtungen noch weiter auszudehnen, ist aber, soweit wir ermitteln konnten, nicht zur Ausführung gekommen, und so sahen wir uns, als wir zur Ergänzung früherer Veröffentlichungen des einen von uns Aufschluß darüber wünschten, ob die Beweglichkeit des Halogens in den Schöpf<sup>2)</sup>schen Mononitro-halogenbenzolen auch für die Darstellung aromatisch substituierter Malon- und Acetessigester ausreichte, genötigt, uns diesen durch eigene Versuche zu verschaffen. Wir haben dazu vorläufig folgende drei Verbindungspaare herangezogen:

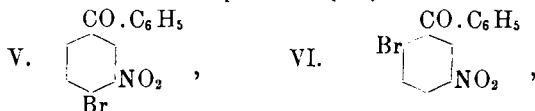
1. 3-Nitro-4-brom-benzonitril (I.) und 4-Methyl-3-nitro-6-brom-benzonitril (II.):



2. 3-Nitro-4-brom-acetophenon (III.) und 4-Methyl-3-nitro-6-chlor-acetophenon (IV.):



3. 3-Nitro-4-brom-benzophenon (V.) und 3-Nitro-6-brom-benzophenon (VI.):



und gefunden, daß

unter den weiter unten näher angegebenen äußeren Bedingungen (Erwärmen der Komponenten in trockenem Äther)

<sup>1)</sup> Eine Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur findet sich bei H. Bahr, »Über 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol« (Dissertat., Göttingen 1912), S. 70 ff.

<sup>2)</sup> B. 22, 3281 [1889] und später.



von ihnen nur die Verbindungen I.—V. mit Natrium-malonester, I. und III. auch mit Natrium-acetessigester reagieren;

in Übereinstimmung mit sonstigen Erfahrungen auf diesem Gebiet von den beiden Gliedern jedes Paares das in *ortho*-Stellung zum Halogen nitrierte sehr viel glatter reagiert als das *p*-Nitroderivat;

von den drei Radikalen  $\cdot\text{CN}$ ,  $\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  und  $\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  Cyan *ortho*- oder *para*-ständiges Halogen am gleichen Benzolkern kräftiger aktiviert als Acetyl, beide aber der Benzoylgruppe in ihrer aktivierenden Wirkung ganz erheblich überlegen sind.

Im experimentellen Abschnitt unserer Mitteilung werden wir, außer auf die eben erwähnten, auch noch auf einige weitere, mit ihnen nur lose zusammenhängende Versuchsreihen einzugehen haben, zu denen wir uns durch die unerwartet große Reaktionsfähigkeit der besonders bequem zugänglichen Verbindungen I. und III. verlocken ließen. Wir hätten sie gern noch gründlicher durchgearbeitet, wurden aber durch den Kriegsausbruch daran verhindert und wollen nun ihre Veröffentlichung nicht weiter hinausschieben. Ist doch auch heute noch nicht zu übersehen, ob und wann wir sie unseren Wünschen entsprechend werden abrunden können.

## Experimentelles.

### I. *o*-Nitro-brombenzol und Natrium-malonester.

Um zunächst noch einmal sicher nachzuweisen, daß eine Nitrogruppe allein auch in *ortho*-Stellung zum Halogen nicht genügt, um es reaktionsfähig gegen Natrium-malonester oder Natrium-acetessigester zu machen, wurden 10 g *o*-Nitro-brombenzol mit 15.4 g Natrium-malonsäure-dimethylester in 150 ccm Äther 48 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, erkalten gelassen und mit sehr verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die wäßrige Flüssigkeit färbte sich dabei hellrot, schied aber beim Ansäuern keine nachweisbaren Mengen eines Umsetzungsproduktes ab. Dementsprechend wurde das angewandte *o*-Nitrobrombenzol aus der ätherischen Schicht quantitativ zurückgewonnen.

### II. Versuche mit 3-Nitro-4-brom-benzonitril (I.).

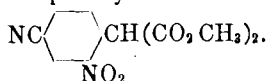
3-Nitro-4-brom-benzonitril<sup>1)</sup> wird in einer Ausbeute von 85—90% der Theorie erhalten, wenn man 4-Brom-benzonitril (91 g) langsam in eisgekühlte Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 (455 ccm)

<sup>1)</sup> Siehe darüber auch Schöpf, B. 23, 3439 [1890].



einträgt. Nach halbtägigem Stehen rührt man in 2500 ccm Eiswasser ein und reinigt den Niederschlag durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol.

1. 4-Cyan-2-nitro-phenylmalonsäure-dimethylester,



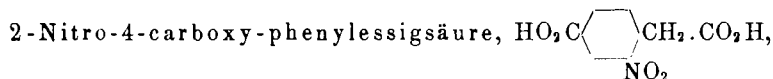
26.4 g Malonsäure-dimethylester werden in etwa 250 ccm trockenem Äther mit 4.6 g Natriumdraht umgesetzt und dann mit einer Aufschlämmung von 22.7 g Nitro-brom-benzonitril in 250 ccm Äther vermischt. Dabei tritt eine lebhaft Orange färbung auf, die den sofortigen Beginn der Reaktion anzeigt und sich schnell vertieft. Nach neunstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad sind etwa 75 % der Ausgangsmaterialien verbraucht. Der entstandene 4-Cyan-2-nitrophenylmalonsäure-dimethylester wird aus dem Gemisch durch Ausschütteln zunächst mit Wasser, dann mit einprozentiger Natronlauge isoliert. Er scheidet sich aus den vereinigten Auszügen auf Zusatz verdünnter Salpetersäure in Krystallflocken ab und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol weiße Blättchen vom Schmp. 129.5°.

0.1604 g Sbst.: 0.3044 g  $\text{CO}_2$ , 0.0551 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1431 g Sbst.: 12.8 ccm N (24°, 749 mm).

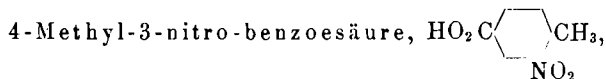
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$ . Ber. C 51.77, H 3.62, N 10.08.  
Gef. » 51.76, » 3.84, » 9.83.

Der Rest des Nitro-brom-benzonitrils bleibt im Äther und kann nach seinem Verdampfen ohne weiteres für einen neuen Ansatz verwandt werden.

Kocht man 5 g Cyan-nitro-phenylmalonsäure-dimethylester einen Tag lang mit 15 ccm Eisessig, 2.5 ccm Wasser und 2.5 ccm konzentrierter Schwefelsäure, so werden nicht nur Cyan und die Carboxymethyle verseift, es wird auch  $\text{CO}_2$  abgespalten, und aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisiert auf Wasserzusatz



in bräunlichen Blättchen aus. Sie können durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig ganz farblos erhalten werden und schmelzen dann bei 222°; dabei wird auch das zweite Carboxyl des Malonsäurerestes abgespalten, und es entsteht die bereits bekannte



(aus heißem Wasser gelbliche Nadeln, die nach einmaliger Sublimation bei 189° schmelzen).



Analyse der Nitro-carboxy-phenylessigsäure: 0.2311 g Subst.:  
0.4062 g CO<sub>2</sub>, 0.0657 g H<sub>2</sub>O.

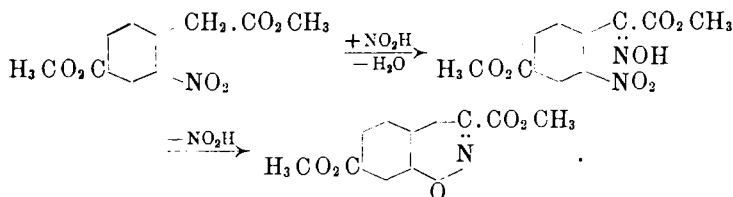
C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 47.99, H 3.14.  
Gef. » 47.94, » 3.18.

2-Nitro-4-carboxy-phenylessigsäure-dimethylester,  
aus der Säure durch mehrstündiges Erwärmen mit methylalkoholischer  
Schwefelsäure gewonnen, setzt sich aus seiner Lösung in Methylalko-  
hol in weißen Blättchen vom Schmp. 76.5° ab.

0.2153 g Subst.: 0.4114 g CO<sub>2</sub>, 0.0902 g H<sub>2</sub>O.

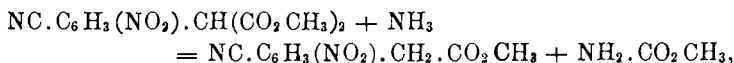
C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 52.15, H 4.38.  
Gef. » 52.11, » 4.69.

Durch Isoamylnitrit und Natriumäthylat sollte daraus entsprechend  
früheren Beobachtungen am 2,4-Dinitro-phenylessigester<sup>1)</sup> 2-Nitro-  
4-carboxymethyl-phenylglyoximsäure-methylester und dar-  
aus weiter Benzisoxazol-2,5-dicarbonsäure-dimethylester  
entstehen:



Nach einigen Vorversuchen in dieser Richtung scheint aber die  
Reaktion hier ebenso wie beim *o*-Nitro-phenylessigester<sup>2)</sup> in der  
ersten Phase, beim Glyoximsäureester, innezuhalten.

4-Cyan-2-nitro-phenylacetessigester wird in ätherischer Lösung  
durch Ammoniak glatt in 4-Cyan-2-nitro-phenylessigester und Acet-  
amid zerlegt (siehe weiter unten). Wir haben auf dieselbe Weise  
auch das Malonesterderivat zu spalten versucht:



ein Verfahren, das bei der bequemeren Zugänglichkeit des letzteren  
auch die Darstellung von Cyan-nitro-phenylessigester sehr erleichtern  
würde, — aber ohne Erfolg. Beim Einleiten von gasförmigem Ammo-  
niak in die ätherische Lösung des Esters fallen zwar alsbald tief rot  
gefärbte Krystalle aus, die aber nichts anderes sind als das Am-  
moniumsalz des Ausgangsmaterials und sich beim Liegen an der Luft

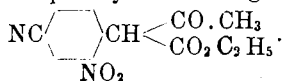
<sup>1)</sup> Borsche, B. 42, 1312 [1909]; A. 390, 1 [1912].

<sup>2)</sup> Borsche, B. 42, 3599 [1909].



unter Ammoniakabgabe und Entfärbung schnell wieder in dieses zu rückverwandeln<sup>1)</sup>).

2. 4-Cyan-2-nitro-phenylacetessigsäure-äthylester,



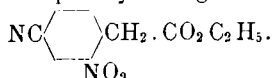
Natrium-acetessigester reagiert mit 3-Nitro-4-brom-benzonitril ebenso wie mit 2,4-Dinitro-halogenbenzolen erheblich langsamer als Natrium-malonester. Unter denselben äußeren Bedingungen waren hier nach 12-stündigem Erwärmen nur 35 %, nach 54 Stdn. erst 60 % der Komponenten umgesetzt. Aus dem dunkelroten, wäßrigen Auszug des Reaktionsgemisches fällte verdünnte Salpetersäure den neuen Ester als schweres, gelbes Öl, das nach einiger Zeit erstarrte und durch Krystallisation aus Alkohol weiter gereinigt wurde. Er schied sich daraus in derben gelben Nadeln vom Schmp. 85° ab.

0.1734 g Sbst.: 0.3589 g CO<sub>2</sub>, 0.0714 g H<sub>2</sub>O. — 0.1604 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 764 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 56.50, H 4.38, N 10.15.

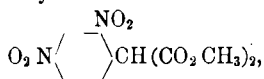
Gef. » 56.45, » 4.61, » 10.08.

4-Cyan-2-nitro-phenylessigsäure-äthylester,



4 g Cyan-nitro-phenylacetessigester wurden in 100 ccm Äther gelöst und einige Stunden gasförmiges Ammoniak langsam hindurchgeleitet. Dabei färbte sich die anfänglich dunkelgelbe Lösung allmählich rot und schied feine Nadeln von Acetamid (nach dem Umkrystallisieren aus Äther Schmp. 82°, Sdp. 222°) ab. Das Filtrat davon wurde bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet; es hinterließ die andere

<sup>1)</sup> Das Gleiche beobachteten wir auch an dem bisher noch nicht dargestellten 2,4-Dinitro-phenylmalonsäure-dimethylester,



der in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 95° krystallisiert.

0.1778 g Sbst.: 0.2895 g CO<sub>2</sub>, 0.0573 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 44.27, H 3.41.

Gef. » 44.41, » 3.61.

Er ist ferner beständig gegen kurzes Kochen mit Anilin und gegen Phenylhydrazin in ätherischer Lösung, während 2,4-Dinitrophenylacetessigester in beiden Fällen glatt »Säurespaltung« erleidet (Borsche, B. 42, 604 [1909]).




Hälfte des Moleküls als festen Rückstand, der aus Alkohol in glänzenden, gelblichen Nadeln krystallisierte und in dieser Form bei 96° schmolz.

0.1918 g Sbst.: 0.3966 g CO<sub>2</sub>, 0.0785 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 56.39, H 4.30.

Gef. » 56.39, » 4.58.

2-Nitro-4-carboxy-phenylaceton, HO<sub>2</sub>C  CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>3</sub>.

Löst man nach der Vorschrift, die der eine von uns früher zur Darstellung von 2.4-Dinitro-phenylaceton aus 2.4-Dinitro-phenylacetessigester gegeben hat, 4 g Cyan-nitro-phenylacetessigester in 24 ccm konzentrierter Schwefelsäure und tropft dazu unter Umrühren 8 ccm Wasser, so wird der Acetessigesterrest, wie erwartet, durch Verseifung und CO<sub>2</sub>-Abspaltung in .CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>3</sub> verwandelt. Zugleich beginnt aber auch die Verseifung der Cyangruppe, so daß bei weiterem Verdünnen mit Wasser keine einheitliche Substanz, sondern ein schwierig zu trennendes Gemisch verschiedener Verbindungen ausgefällt wird. Zu einem einheitlichen Produkt kamen wir erst, als wir nach Borsche und Rantscheff<sup>1)</sup> 2 g Ausgangsmaterial einige Stunden mit 6 ccm Eisessig, 1 ccm Wasser und 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler kochten. So lieferte es glatt 4-Carboxy-2-nitro-phenylaceton (4-Acetonyl-3-nitro-benzoesäure), das aus heißem Alkohol in vollkommen gleichartigen, langen Nadeln anschoß, scharf bei 151.5° schmolz und sich durch methylalkoholische Schwefelsäure unschwer in seinen ebenfalls vollkommen einheitlichen Methyl ester, farblose Blättchen vom Schmp. 88.5°, überführen ließ.

Analyse der Säure: 0.1259 g Sbst.: 0.2498 g CO<sub>2</sub>, 0.0484 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 53.77, H 4.07.

Gef. » 54.11, » 4.30.

Analyse des Methyl esters: 0.2669 g Sbst.: 0.5456 g CO<sub>2</sub>, 0.1142 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 55.66, H 4.68.

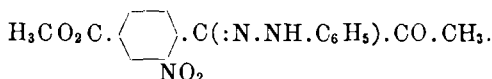
Gef. » 55.84, » 4.79.

4-Carboxymethyl-2-nitrophenylaceton vereinigt sich mit Phenylhydrazin zu einem bei 116° schmelzenden Phenylhydrazon (aus Methylalkohol orangefarbene Krystalle) und mit Diazobenzol zu

<sup>1)</sup> A. 379, 181 [1911].



$\alpha$ -4-Carboxymethyl-2-nitrophenyl- $\alpha$ ,  $\beta$ -propandion-  
 $\alpha$ -phenylhydrazon,



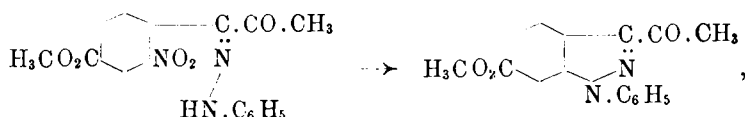
4 g Keton in 200 ccm Methylalkohol wurden bei 0° mit einer aus 2.5 g Anilin bereiteten Phenyldiazoniumchloridlösung in 20 ccm Wasser und mit 13 g Natriumacetat in 30 ccm Wasser vermischt und einen Tag lang im Eisschrank sich selbst überlassen. Dabei schied sich das Kuppelungsprodukt allmählich in orangefarbenen Nadelchen ab, die sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 185° zersetzen.

0.1636 g Sbst.: 0.3577 g CO<sub>2</sub>, 0.0701 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 59.78, H 4.80.

Gef. » 59.63, » 4.73.

Ob es sich wie das  $\alpha$ -Phenylhydrazon des 2,4-Dinitrophenyl- $\alpha$ ,  $\beta$ -propandions<sup>1)</sup> durch Salpetrigsäure-Abspaltung in ein Isindazol überführen läßt:



haben wir nicht mehr ermitteln können.

3. 4-Cyan-2-nitro-diphenylamin, NC $\cdot$ C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>) $\cdot$ NH $\cdot$ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Diese schon von Schöppf<sup>2)</sup> beschriebene schöne Verbindung bildet sich außerordentlich glatt, wenn man 22.7 g 3-Nitro-4-brom-benzonitril in 90 ccm Alkohol mit 10 g Anilin und 15 g krystallisiertem Natriumacetat zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Sie krystallisiert aus heißem Alkohol in feurigroten, flachen Nadeln, die leicht eine Länge von 4—5 cm erreichen, und schmilzt bei 126°.

0.1790 g Sbst.: 28.3 ccm N (25°, 755 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 17.57. Gef. N 17.54.

4-Cyan-2-amino-diphenylamin, NC $\cdot$ C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>) $\cdot$ NH $\cdot$ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Um die Verseifung der Cyangruppe und andre Nebenreaktionen (Chlorierung, siehe weiter unten!) nach Möglichkeit zu vermeiden, haben wir die Umwandlung der Nitro- in die Aminoverbindung zu-

<sup>1)</sup> B. 42, 609 [1909].

<sup>2)</sup> B. 23, 3439 [1890].



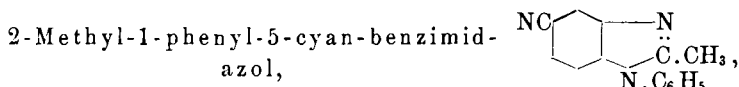
nächst in alkoholischer Lösung durch Schwefelammonium bewirkt. Später fanden wir, daß auch die Reduktion mit Zinn und Salzsäure einwandfreie Ergebnisse liefert. Wenn man ein Gemisch von 12 g Cyan-nitro-diphenylamin, 18 g Zinngranalien und 25 ccm Alkohol mit etwa 40 ccm rauchender Salzsäure vorsichtig erwärmt, beginnt nach einigen Minuten eine stürmische Reaktion. Nach ihrem Ablauf wird von unangegriffenem Zinn abgegossen und mit viel Wasser verdünnt. Dabei scheidet sich bereits die Hauptmenge der Base als grünliches, bald erstarrendes Öl ab. Der Rest wird nach dem Alkalischemachen mit Äther aufgenommen und alles zusammen durch Krystallisation aus Benzol oder Vakuumdestillation gereinigt. Die Verbindung schmilzt danach bei 154°.

0.2678 g Sbst.: 0.7320 g CO<sub>2</sub>, 0.1327 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 74.60, H 5.30.

Gef. » 74.55, » 5.54.

Beim Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumacetat und der fünffachen Essigsäureanhydrid entsteht aus Cyan-amino-diphenylamin glatt:



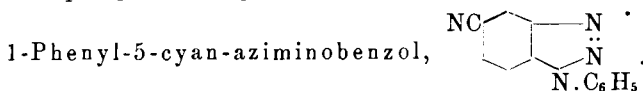
das aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 179° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

0.2054 g Sbst.: 0.5811 g CO<sub>2</sub>, 0.0945 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 77.21, H 4.76.

Gef. » 77.15, » 5.14.

Mit salpetriger Säure gibt es:



Um eine etwas größere Menge davon zu gewinnen, wurden 10.5 g Base in 250 ccm <sup>n</sup>/<sub>2</sub>-Salzsäure + 200 ccm Alkohol gelöst und bei 0° mit 3.5 g Nitrit in 15 ccm Wasser versetzt. Dabei fiel die Azimino-Verbindung als graues Krystallpulver aus, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Destillation unter vermindertem Druck weiter gereinigt werden kann. Im ersteren Fall erhielten wir farblose Nadeln, die sich beim Liegen an der Luft rasch röteten, im letzteren eine vollkommen luftbeständige Krystallmasse. Beide Präparate schmolzen bei 186°.

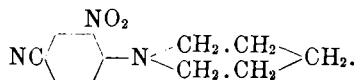
0.2266 g Sbst. (umkrystallisiert): 50.4 ccm N (19°, 751 mm). — 0.2532 g Sbst. (destilliert): 57 ccm N (21°, 750 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 25.46. Gef. N 25.28, 25.34.



Verschiedene Versuche, den neuen Aziminokörper durch Stickstoffabspaltung in das Nitril der Carbazol-3-carbonsäure<sup>1)</sup> zu verwandeln, blieben erfolglos. Er wurde entweder unverändert zurückgewonnen oder völlig zerstört.

4. 3-Nitro-4-piperidino-benzonitril,



45 g Nitro-brom-benzonitril werden in 200 ccm Alkohol einige Stunden mit 17 g Piperidin und 27 g krystallisiertem Natriumacetat erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, etwa 40 g, in leuchtend orangefarbenen, derben Nadeln aus; sie schmelzen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 110—111°.

0.2499 g Sbst.: 0.5703 g CO<sub>2</sub>, 0.1335 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 62.33, H 5.67.

Gef. » 62.23, » 5.97.

Die Verseifung des Nitrils gelingt sehr glatt, wenn man 4.6 g davon einen Tag lang mit 15 ccm Eisessig, 3 ccm Wasser und 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure kocht. Gießt man die dunkelrote Lösung in Wasser, so scheidet sich die rohe

3-Nitro-4-piperidino-benzoesäure, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>,

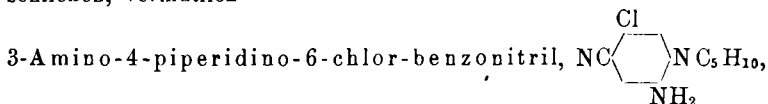
in gelben Krystallflocken ab. Sie wurde durch Lösen in Ammoniakwasser, Wiederausfällen und Krystallisation aus Alkohol gereinigt und so in gelben Nadelchen erhalten, die bei 202—203° unter Zersetzung schmolzen.

0.2470 g Sbst.: 0.5214 g CO<sub>2</sub>, 0.1253 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.56, H 5.64.

Gef. » 57.57, » 5.67.

Wenn man Nitro-piperidino-benzonitril in der vorhin beschriebenen Weise mit Zinn und Salzsäure reduziert, bekommt man an Stelle der erwarteten Aminoverbindung C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> eine chlorhaltige Base C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>Cl, in der, nach andern ähnlichen Beobachtungen<sup>2)</sup> zu schließen, vermutlich



vorliegt. Sie ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 78—79°.

<sup>1)</sup> Borsche und Feise, B. 40, 378 [1907].

<sup>2)</sup> Siehe z. B. Pinnow, J. pr. [2] 63, 352 [1901]; Blanksma, C. 1907, I, 463.



0.1545 g Sbst.: 0.3456 g CO<sub>2</sub>, 0.0886 g H<sub>2</sub>O. — 0.2069 g Sbst.: 0.4643 g CO<sub>2</sub>, 0.1147 g H<sub>2</sub>O. — 0.1410 g Sbst.: 22 ccm N (17°, 751 mm). — 0.1978 g Sbst.: 0.1183 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. C 61.12, H 5.99, N 17.84, Cl 15.05.  
Gef. » 60.97, 61.20, » 6.40, 6.20, » 17.90, » 14.80.

Dagegen entsteht chlorfreies

3-Amino-4-piperidino-benzonitril, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>,

wenn man 11.5 g der Nitroverbindung unter Wasserkühlung einige Stunden mit einer Lösung von 35 g Zinnchlorür in 30 ccm rauchender Salzsäure sich selbst überläßt. Dann läßt man langsam in 150 g eisgekühlte 30-prozentige Natronlauge tropfen, saugt nach dem Absetzen über Glaswolle ab, löst in Äther und destilliert nach dem Trocknen unter vermindertem Druck. Unter 16 mm geht die Base bei 203—204° als farbloses Öl über, das alsbald krystallin erstarrt und sich erst bei 68—69° wieder verflüssigt.

0.1457 g Sbst.: 0.3814 g CO<sub>2</sub>, 0.1002 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 71.59, H 7.52.  
Gef. » 71.39, » 7.69.

5. 3-Nitro-4-amino-benzonitril, NC $\begin{array}{c} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \end{array}$ NH<sub>2</sub>.

Ebenso leicht wie mit primären und sekundären Aminen läßt sich 3-Nitro-4-brom-benzonitril auch mit Ammoniak selbst in Reaktion bringen. Erhitzt man z. B. 5 g davon mit 25 ccm gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr einige Stunden auf 100°, so findet man den Rohrinhalt nach dem Erkalten zu einem Brei von 3-Nitro-4-amino-benzonitril erstarrt. Es löst sich leicht in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton oder Benzol und krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmp. 159—160°.

0.1627 g Sbst.: 0.3017 g CO<sub>2</sub>, 0.0481 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 50.57, H 3.09.  
Gef. » 50.57, » 3.31.

Durch siedende Eisessig-Schwefelsäure läßt es sich ohne Schwierigkeit zu der bereits bekannten 3-Nitro-4-amino-benzoesäure verseifen, die wir in Form ihres bisher noch nicht beschriebenen Methylsters (aus Aceton + Wasser gelbe Kryställchen vom Schmp. 199.5—200°) zur Analyse brachten.

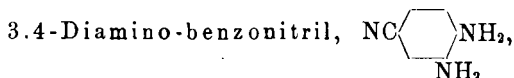
0.1522 g Sbst.: 0.2720 g CO<sub>2</sub>, 0.0598 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 48.96, H 4.11.  
Gef. » 48.74, » 4.39.

Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure lieferte es wie die Piperidinverbindung in der Hauptsache eine gechlorte Base (3.4-Di-



amino-6-chlor-benzonitril), das wir aber nicht näher untersucht haben, mit Zinnchlorür unter den vorhin angegebenen Bedingungen,

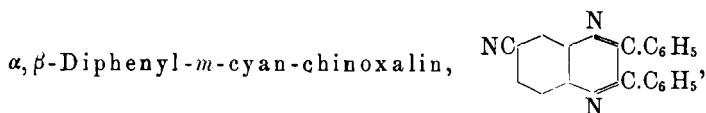


das am einfachsten durch Vakuumdestillation gereinigt wird und danach bei 145—146° schmilzt.

0.0964 g Subst.: 27 ccm N (18°, 725 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 31.57. Gef. N. 31.34.

Es vereinigt sich in siedender alkoholischer Lösung mit Benzil zu



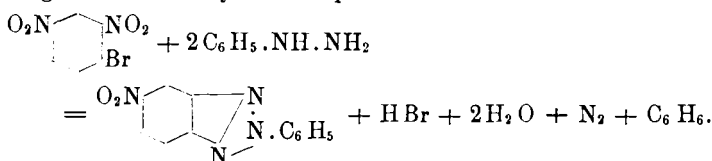
das schwer von Alkohol, leicht von Chloroform aufgenommen wird und sich aus einer Mischung beider in gelblichen, bei 179—180° schmelzenden Krystallen abscheidet.

0.1780 g Subst.: 0.5372 g CO<sub>2</sub>, 0.0746 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 82.06, H 4.30.

Gef. » 82.30, » 4.69.

Nicht uninteressant erscheint uns schließlich, daß 3-Nitro-4-brom-benzonitril sowohl mit Phenylhydrazin wie mit Kaliumxanthogenat abweichend von der entsprechenden Dinitroverbindung reagiert. 2.4-Dinitrobrombenzol setzt sich mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung bekanntlich recht glatt zu *N*-Phenyl-*m*-nitro-pseudoazimino-benzol um:



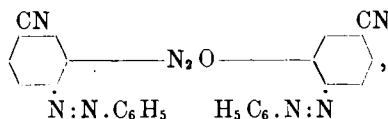
In unserem Fall sollte also unter denselben Bedingungen *N*-Phenyl-*m*-cyan-pseudoazimino-benzol, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, gebildet werden. Das ist aber nicht der Fall. Wenn man 23 g Nitro-brom-benzonitril in 230 ccm Alkohol löst und mit 22 g Phenylhydrazin und 14 g krySTALLISIERTEM Natriumacetat einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bekommt man eine klare, rote Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Brei feiner, gelblicher Nadelchen erstarrt. Sie lassen sich gut aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure umkrystallisieren, werden dadurch vollkommen entfärbt und schmelzen dann bei 168—169°. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>8</sub>:



0.1990 g Sbst.: 0.5016 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O. — 0.1556 g Sbst.: 0.3920 g CO<sub>2</sub>, 0.0518 g H<sub>2</sub>O. — 0.1966 g Sbst.: 42.6 ccm N (18°, 740 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>8</sub>. Ber. C 68.35, H 3.53, N 24.61.  
Gef. » 68.74, 68.71, » 3.82, 3.87, » 24.75.

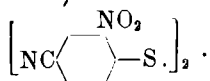
Es läge nahe, die Substanz als Disazoderivat des 3,3'-Dicyan-azoxybenzols,



aufzufassen, wenn dem nicht ihre Farblosigkeit widerspräche. Für eine andere, wahrscheinlichere Formulierung fehlen uns aber vorläufig noch die experimentellen Unterlagen.

Mit heißer, alkoholischer Kaliumxanthogenatlösung liefert 2,4-Dinitrohalogenbenzol nach früheren Versuchen des einen von uns<sup>1)</sup> unter lebhafter Reaktion fast quantitativ 2,4,2',4'-Tetranitro-diphenylsulfid, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S. Auch Nitro-brom-benzonitril wirkt heftig darauf ein, merkwürdigerweise bildet sich aber statt des erwarteten Monosulfids C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S

4,4'-Dicyan-2,2'-dinitro-diphenyldisulfid,



Es scheidet sich als gelbes Krystallpulver ab, wenn man 4.6 g Nitril in siedendem Alkohol gelöst mit 3.5 g Kaliumxanthogenat zusammenbringt, ist in den meisten organischen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich und schmilzt erst oberhalb der im Schwefelsäurebad erreichbaren Temperatur. Für die Analyse wurde es nur durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt.

0.1444 g Sbst.: 0.2500 g CO<sub>2</sub>, 0.0264 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 46.89, H 1.69.  
Gef. » 47.22, » 2.04.

### III. Versuche mit 4-Methyl-3-nitro-6-brom-benzonitril (II.).

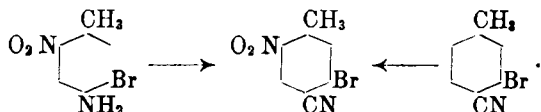
Versuche über die Reaktionsfähigkeit des Halogens in Nitro-brom-benzonitrilen, in denen -NO<sub>2</sub> *para*-ständig zum Halogen ist, dafür -CN *ortho*-ständig, haben wir statt mit dem von Schöppf beschriebenen 3-Nitro-6-brom-benzonitril<sup>2)</sup> bisher nur mit seinem bequemer zugänglichen, nächsthöheren Homologen, dem 4-Methyl-3-nitro-6-

<sup>1)</sup> A. 379, 161 [1911].

<sup>2)</sup> B. 23, 3439 [1890].



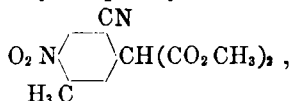
brom-benzonitril, durchgeführt. Es ist zuerst von Claus und Herbáby<sup>1)</sup> aus 3-Brom-6-nitro-*p*-toluidin durch Austausch von  $-NH_2$  gegen  $-CN$  gewonnen worden:



Wir zogen es aber vor, es aus Brom-*p*-toluidin bzw. 3-Brom-*p*-tolunitril zu bereiten, d. h. letzteres unter genau denselben Bedingungen wie *p*-Brom-benzonitril zu nitrieren. Das Rohprodukt zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmp. 132°; die Ausbeute betrug 70–75 % der Theorie.

Die geringere Reaktionsfähigkeit des Halogens in diesem Nitril gegenüber der *o*-nitrierten Verbindung gibt sich schon dadurch zu erkennen, daß es sich in alkoholischer Lösung auch bei 12-stündigem Kochen mit Anilin und Natriumacetat nicht merklich durch  $.NH.C_6H_5$  ersetzen läßt. Dementsprechend war auch die Ausbeute an

3-Methyl-4-nitro-6-cyan-phenylmalonsäure-dimethylester,



unter den üblichen äußeren Bedingungen sehr gering: 24.1 g Nitril gaben nach 75-stündigem Erwärmen mit 31 g Natrium-malonsäure-dimethylester und 300 ccm Äther nur 1.2 g davon. Sie krystallisierten aus Methylalkohol in seidenglänzenden, gelblichen Nadeln und schmolzen bei 91°.

0.1109 g Sbst.: 0.2180 g  $CO_2$ , 0.0447 g  $H_2O$ . — 0.1152 g Sbst.: 10.3 ccm N (20°, 725 mm).

$C_{13}H_{12}O_6N_2$ . Ber. C 53.40, H 4.14, N 9.59.

Gef. » 53.60, » 4.51, » 9.94.

#### IV. Versuche mit 3-Nitro-4-brom-acetophenon (III.).

Die Nitrierung von *p*-Brom-acetophenon (aus Brombenzol und Acetylchlorid durch  $AlCl_3$ ) gelingt leicht, wenn man folgendermaßen verfährt:

24 g davon werden in 200 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, auf  $-5^\circ$  abgekühlt und unter gutem Rühren tropfenweise mit einer eiskalten Lösung von 6 ccm Salpetersäure, spez. Gew. 1.52, in 20 ccm Schwefelsäure vermischt. Man läßt 2–3 Stunden stehen,

<sup>1)</sup> A. 265, 367 [1891].



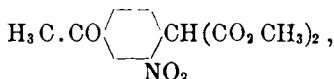
gießt dann in  $\frac{3}{4}$  l Eiswasser und krystallisiert die Fällung nach dem Absaugen und Auswaschen aus Methylalkohol um. So erhält man etwa 20 g gelblichweißer Nadelchen vom Schmp.  $116.5^\circ$  und der erwarteten Zusammensetzung  $C_8H_6O_3NBr$ .

0.1520 g Sbst.: 0.2182 g  $CO_2$ , 0.3080 g  $H_2O$ . — 0.1897 g Sbst.: 9.7 ccm N ( $23^\circ$ , 754 mm).

$C_8H_6O_3NBr$ . Ber. C 39.31, H 2.48, N 5.75.

Gef. » 39.15, » 2.80, » 5.69.

#### 1. 4-Acetyl-2-nitro-phenylmalonsäure-dimethylester,



wird in einer Ausbeute von etwa 70 % der Theorie erhalten, wenn man 24.4 g Nitro-brom-acetophenon 100 Stunden mit 31 g Natriummalonsäure-dimethylester und 500 ccm Äther kocht. Die rohe Substanz ist ziemlich stark durch Nebenprodukte verunreinigt, die sich aber durch öfteres Umkrystallisieren aus Methylalkohol gut entfernen lassen; sie geht dabei in bräunliche, derbe Rhomboeder vom Schmp.  $96^\circ$  über.

0.1630 g Sbst.: 0.3147 g  $CO_2$ , 0.0693 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{13}O_7N$ . Ber. C 52.86, H 4.45.

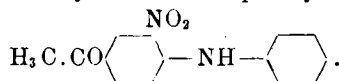
Gef. » 52.66, » 4.76.

Unsere Versuche zur Gewinnung von

#### 4-Acetyl-2-nitro-phenylacetessigsäure-äthylester

sind noch nicht abgeschlossen. Er bildet sich, wie zu erwarten war, schwieriger als das Malonsäurederivat und ist in rohem Zustande noch stärker verunreinigt, so daß wir eine größere Menge davon in analysenreiner Form bisher nicht in Händen hatten.

#### 2. 4-Acetyl-2-nitro-diphenylamin,



Da wir bereits bei der Umsetzung mit Natriumalonester beobachtet hatten, daß im 3-Nitro-4-brom-acetophenon das Halogen weniger leicht reagiert wie im 3-Nitro-4-brom-benzonitril, änderten wir bei der Darstellung des Diphenylaminderivates von vornherein die Versuchsbedingungen dementsprechend ab, indem wir 6 g Keton mit 30 g Anilin und 2 g wasserfreiem Natriumacetat 6 Stunden auf  $140^\circ$  erhitzen. Nach dem Erkalten wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und in einen Überschuß 10-prozentiger Essigsäure



eingetragen. Dabei fiel das Reaktionsprodukt als rotes, bald erstarrendes Öl aus, das mit etwas kaltem Alkohol verrieben, abgesaugt und dann aus heißem umkrystallisiert wurde. Es schied sich daraus in orangeroten Blättern von rhombischem Umriß und dem Schmp. 108—109° ab.

0.1400 g Subst.: 0.3362 g CO<sub>2</sub>, 0.0612 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 65.59, H 4.73.

Gef. » 65.49, » 4.89.

4-Acetyl-2-amino-diphenylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ .

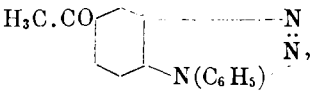
Zur Reduktion der Nitroverbindung bedienten wir uns diesmal einer 20-prozentigen Lösung von Zinnchlorür in Eisessig-Salzsäure in geringem Überschuß über die Theorie. Nachdem das Ausgangsmaterial (25 g) sich darin unter freiwilliger Erwärmung gelöst hatte, wurde nach etwa 10 Minuten am Steigrohr gekocht. Beim Erkalten krystallisierte aus dem Gemisch eine zinnhaltige Doppelverbindung des Amins. Es wurde durch verdünnte Natronlauge daraus in Freiheit gesetzt und aus Essigester in gelblichen Blättchen vom Schmp. 165—166° erhalten.

0.2020 g Subst.: 0.5510 g CO<sub>2</sub>, 0.1180 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 74.30, H 6.23.

Gef. » 74.39, » 6.53.

Die Aziminoverbindung daraus:

1-Phenyl-5-acetyl-azimino-benzol, 

kommt aus siedendem Alkohol oder heißer, verdünnter Essigsäure in weißen Nadeln vom Schmp. 199—200° heraus. Kleine Mengen davon lassen sich unter vermindertem Druck (12 mm) unverändert destillieren, während sie sich, bei gewöhnlichem Druck erheblich über ihren Schmelzpunkt erhitzt, vollkommen zersetzt. Unter den dabei auftretenden Produkten konnten wir aber das erwartete Acetyl-carbazol von Borsche und Feise<sup>1)</sup> bisher nicht nachweisen.

0.1243 g Subst.: 19 ccm N (16°, 747 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 17.70. Gef. N 17.75.

Erwärmt man 2.4 g des Aziminoketons mit 1.4 g salzsaurem Hydroxylamin und 2.7 g Natriumacetat in 160 ccm Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbade, so verwandelt es sich in das zugehörige

<sup>1)</sup> l. c.



schwer lösliche Oxim, weiße Nadeln, die nach dem Umlösen aus Aceton bei 222° schmelzen.

0.2205 g Sbst.: 0.5406 g CO<sub>2</sub>, 0.0980 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 66.87, H 4.80, N 22.23.

Gef. » 66.70, » 4.97, » —.

Bei der Beckmannschen Umlagerung mit Phosphorpentachlorid entsteht daraus eine chlorhaltige, bisher noch nicht näher untersuchte Verbindung, ein weißes, bei 265—267° sich verflüssigendes Krystallpulver (aus Eisessig).

0.2412 g Sbst.: 41.2 ccm N (16°, 741 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>4</sub>Cl. Ber. N 19.55. Gef. N 19.67.

### 3. 3-Nitro-4-piperidino-acetophenon, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_4\text{H}_8)_2$

Entsprechend der stärkeren Basizität des Piperidins gelingt es mit seiner Hilfe, das Brom im 3-Nitro-4-brom-acetophenon schon in alkoholischer Lösung bei Wasserbad-Temperatur zu substituieren. Wir ließen 6 g Keton und 4.5 g Base in 45 ccm Alkohol einen Tag lang auf einander einwirken und bekamen so fast die von der Theorie geforderte Ausbeute an Piperidinoderivat. Es fiel bei vorsichtigem Verdünnen des warmen Reaktionsgemisches als bald erstarrendes schweres Öl aus und bildete nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol orangefarbene Krystalle vom Schmp. 90.5—91.5°.

0.2042 g Sbst.: 0.4728 g CO<sub>2</sub>, 0.1213 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.85, H 6.50.

Gef. » 63.15, » 6.64.

Das zugehörige Oxim krystallisiert aus verdünntem Alkohol in roten, bei 122—123° schmelzenden Nadeln.

0.1061 g Sbst.: 0.2306 g CO<sub>2</sub>, 0.0620 g H<sub>2</sub>O.

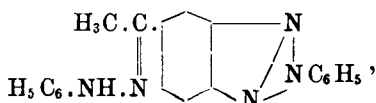
C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 59.26, H 6.51.

Gef. » 59.27, » 6.54.

### 4. 3-Nitro-4-brom-acetophenon und Phenylhydrazin.

Die Umsetzung zwischen Nitro-brom-acetophenon und überschüssigem Phenylhydrazin, die eigentlich zum

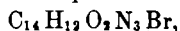
Phenylhydrazon des 5-Acetyl-  
2-phenyl-pseudoazimino-  
benzols,



führen sollte, verläuft nicht sehr glatt und anscheinend nicht in diesem Sinne. Wir ließen die Reaktion unter den früher angegebenen Bedingungen vor sich gehen, konnten aber nach ihrem Ablauf aus dem Reaktionsgemisch nur



## 3-Nitro-4-brom-acetophenon-Phenylhydrazon,

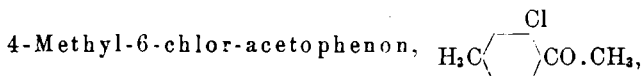


isolieren. Es bildet rote, in Alkohol und kaltem Eisessig ziemlich schwer lösliche Nadeln und schmilzt bei 144—146°.

0.1871 g Sbst.: 26.6 ccm N (17°, 745 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ . Ber. N 12.58. Gef. N 12.72.

## V. Versuche mit 4-Methyl-3-nitro-6-chlor-acetophenon (IV).



das bisher noch unbekannte Ausgangsmaterial für die folgende Versuchsreihe, verschafften wir uns, indem wir eine Mischung von 51 g *m*-Chlortoluol, 31 g Acetylchlorid und 280 ccm Schwefelkohlenstoff in einem geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben mit 60 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzten und vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmten. Nach kurzer Zeit begann eine lebhafte Reaktion. Wir ließen sie ohne weitere Wärmezufuhr ablaufen, erwärmten dann noch eine Viertelstunde auf 45° und arbeiteten auf wie üblich. Das Rohketon wurde bei 17 mm destilliert; 45 g davon gingen zwischen 125° und 129° über, auch Vor- und Nachlauf enthielten noch reichliche Mengen Keton, die als Semicarbazon abgetrennt wurden. Letzteres krystallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen und zersetzt sich bei 192—194°.

0.2079 g Sbst.: 34.0 ccm N (19°, 738 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Cl}$ . Ber. N 18.63. Gef. N 18.56.

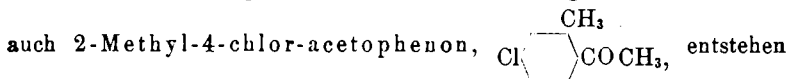
Das daraus zurückgewonnene Keton zeigte Kp. 17 mm 127°.

0.2305 g Sbst.: 0.5448 g  $\text{CO}_2$ , 0.1190 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{OCl}$ . Ber. C 64.10, H 5.38.

Gef. » 64.46, » 5.77.

Da bei der Vereinigung von Acetylchlorid und *m*-Chlortoluol außer der von uns gewünschten 1.4.6-Verbindung der Theorie nach



könnte, haben wir unser Keton, ehe wir es zu anderen Versuchen benutzten, erst nach dieser Richtung genauer charakterisiert, indem wir 3 g davon in 230 ccm Wasser + 30 ccm 10-prozentiger Natronlauge suspendierten und 12 Stunden mit 240 ccm 5-prozentiger Permanganatlösung kochten. Dabei erhielten wir eine gechlorte Phthalsäure:

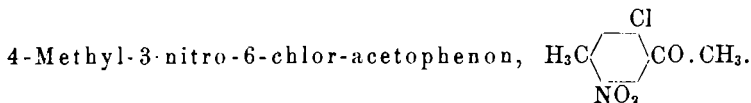
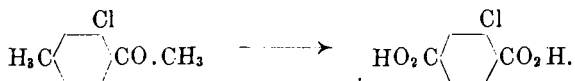
0.1500 g Sbst.: 0.2639 g  $\text{CO}_2$ , 0.0366 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}$ . Ber. C 47.88, H 2.51.

Gef. » 47.98, » 2.73.



Ihr Schmp. 306—308° stimmte mit den Literaturangaben für Chlor-terephthalsäure überein; Methyl und Acetyl befanden sich also in unserm Keton in der Tat in *para*-Stellung zu einander:

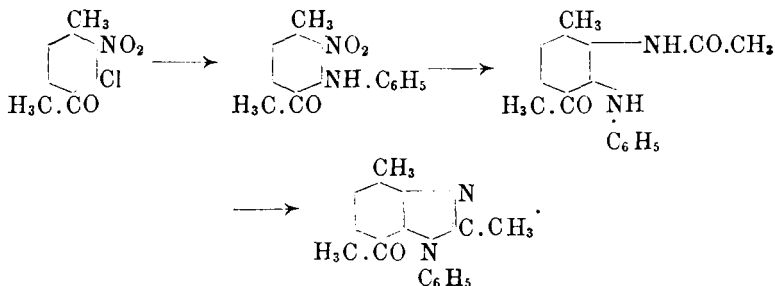


50 g des gechlorten Ketons wurden in 450 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, auf  $-12^\circ$  abgekühlt und innerhalb zweier Stunden unter kräftigem Turbinieren eine Mischung von 45 ccm Schwefelsäure mit 13.5 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1.52) dazugetropft. Nach einer weiteren Stunde wurde das Ganze auf 1500 g Eis gegossen und das schnell erstarrende Nitrierungsprodukt aus Alkohol umkrystallisiert. Es schied sich daraus in gelblichen Nadelchen vom Schmp. 75—76° ab.

0.1579 g Sbst.: 0.2919 g  $\text{CO}_2$ , 0.0513 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1223 g Sbst.: 7.1 ccm N ( $21^\circ$ , 753 mm).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{NCl}$ . Ber. C 50.59, H 3.80, N 6.56.  
Gef. » 50.42, » 3.64, » 6.67.

Die 3-Stellung der Nitrogruppe in der analysierten Substanz folgt aus dem Verhalten des zugehörigen Amino-diphenylamins gegen siedendes Essigsäureanhydrid (s. unten). Es gibt damit eine Acetylverbindung  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , während das vom 4-Methyl-5-nitro-6-chlor-acetophenon<sup>1)</sup> abgeleitete Isomere aller Voraussicht nach Wasser verlieren und sich in 2.4-Dimethyl-1-phenyl-7-acetyl-benzimidazol verwandeln würde:



<sup>1)</sup> 4-Methyl-5-nitro-6-chlor-acetophenon ist möglicherweise in den alkoholischen Mutterlaugen vom Umkrystallisieren unserer Nitroverbindung vorhanden. Sie hinterließen beim Verdunsten nicht unerhebliche Mengen eines öligen Rückstandes, der unter 15 mm bei 183—185° kochte, aber noch nicht näher untersucht werden konnte.



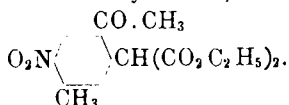
4-Methyl-3-nitro-6-chlor-acetophenon-Semicarbazon ist in absolutem Alkohol auch bei Siedehitze nur wenig löslich (1 g in etwa 200 ccm). Es krystallisiert daraus in einheitlichen weißen Nadeln, die sich bei 215—217° zersetzen.

0.1589 g Sbst.: 28.8 ccm N (24°, 736 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N_4Cl$ . Ber. N 20.71. Gef. N 20.83.

4-Methyl-3-nitro-6-chlor-acetophenon-Phenylhydrazon scheidet sich beim Zusammentreffen der Komponenten in essigsaurer Lösung in feinen, roten Nadeln ab; sie schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 127—129° und bilden, in Eisessig mit rauchender Salzsäure gekocht, glatt das Ausgangsmaterial zurück.

1. 3-Methyl-6-acetyl-4-nitro-phenylmalonsäure-diäthylester,



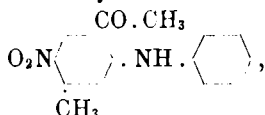
10.7 g des nitrierten Ketons wurden mit 19 g Natriummalonsäure-diäthylester und 250 ccm Äther etwa 36 Stdn. erwärmt und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Beim Verdunsten des Äthers blieben 7 g unverändertes Keton zurück. Die wäßrig-alkalischen Auszüge waren dunkelrot gefärbt; sie schieden beim Ansäuern ein schweres, braunes Öl ab, das nur langsam und unvollkommen erstarrte. Auf Ton abgepreßt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, lieferte es schließlich den reinen Malonester in gelblichweißen Blättchen vom Schmp. 65—66°.

0.1670 g Sbst.: 0.3506 g  $\text{CO}_2$ , 0.0888 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$C_{16}H_{19}O_7N$ . Ber. C 56.94, H 5.68.

Gef. » 57.12, » 5.93.

2. 3-Methyl-6-acetyl-4-nitro-diphenylamin,



gewonnen aus 10.7 g Nitro-chlorketon durch 6-stündiges Kochen mit 65 g Anilin und 4.1 g wasserfreiem Natriumacetat, setzt sich aus siedendem Alkohol in feinen, dunkelgelben Nadeln vom Schmp. 135.5—136° ab.

0.2077 g Sbst.: 0.5053 g  $\text{CO}_2$ , 0.1008 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$C_{15}H_{14}O_3N_2$ . Ber. C 66.62, H 5.22.

Gef. » 66.35, » 5.43.



Es gibt mit der vierfachen Menge Alkohol aufgeschlämmt und mit Zinn und Salzsäure reduziert

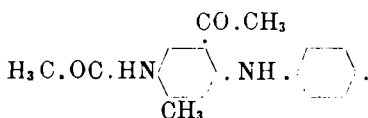
3-Methyl-6-acetyl-4-amino-diphenylamin,  
das beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in hellgelben Blättchen zurückbleibt und bei 112° schmilzt.

0.1652 g Subst.: 0.4556 g CO<sub>2</sub>, 0.1016 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 74.94, H 6.71.

Gef. » 75.22, » 6.88.

2.4 g davon wurden mit 12 g Acetanhydrid und 1.7 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stdn. am Steigrohr gekocht. Nach dem Erkalten wurde in 90 ccm Wasser eingetragen und das dabei ausfallende dunkle Öl nach dem Erstarren wiederholt aus mäßig verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Es schoß bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels in spröden, gelblichen Nadeln an, schmolz bei 78–80° und erwies sich bei der Analyse als normale Acetylverbindung,

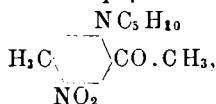


0.2800 g Subst.: 0.7412 g CO<sub>2</sub>, 0.1652 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.28, H 6.43.

Gef. » 72.20, » 6.60.

3. 4-Methyl-3-nitro-6-piperidino-acetophenon,



aus 4.2 g gechlortem Keton in 42 ccm Alkohol durch sechsständiges Erwärmen mit 3.5 g Piperidin dargestellt, krystallisiert aus Alkohol in langen, orangeroten Prismen vom Schmp. 85°.

0.1984 g Subst.: 0.4656 g CO<sub>2</sub>, 0.1256 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.08, H 6.93.

Gef. » 64.00, » 7.08.

#### VI. 3-Nitro-4-brom-benzophenon (V.) und Natrium-malonsäuredimethylester.

3-Nitro-4-brom-benzophenon gewannen wir aus 3-Nitro-4-brom-benzoylchlorid und Benzol nach den Angaben von Schöpf<sup>1)</sup>. Wir fanden sie (bis auf den Schmelzpunkt des Ketons, den wir durch

<sup>1)</sup> B. 24, 3771 [1891].



sorgfältige Reinigung bis auf 124° treiben konnten) in allen Punkten zutreffend.

6.1 g davon wurden mit 7 g Natrium-malonsäure-dimethylester und 120 ccm Äther 45 Stdn. gekocht. Beim Aufarbeiten fanden wir in der ätherischen Schicht noch fast 5 g unverändertes Keton. Aus dem wäßrigen Auszug fällte Salpetersäure den rohen 4-Benzoyl-2-nitro-phenylmalonsäure-dimethylester als zähflüssiges dunkelbraunes Öl, das auch bei tagelangem Aufbewahren im Eis-schrank nicht fest wurde. Wir verwandelten ihn deshalb durch zwei-stündiges Kochen mit Eisessig-Schwefelsäure in

2-Nitro-4-benzoyl-phenylessigsäure,  $\text{H}_5\text{C}_6\text{CO} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ,

die wir nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in gelblich-weißen Blättchen vom Schmp. 142° erhielten.

0.1531 g Sbst.: 6.6 ccm N (14°, 754 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ . Ber. N 4.91. Gef. N 5.09.

### VII. 3-Nitro-6-brom-benzophenon (VI)<sup>1)</sup>

endlich hatte bei einem unter ganz denselben äußeren Bedingungen angesetzten Versuch nach 60-stündiger Erhitzungsdauer überhaupt noch nicht in nachweisbarem Umfang mit Natrium-malonester reagiert.

**235. P. J. Montagne:** Über die Einwirkung alkoholi-scher Kalilauge auf Halogen-amino-benzophenone (und -benz-hydrole). (Dritte Mitteilung über die Einwirkung alkoholi-scher Kalilauge auf Ketone)<sup>2)</sup>.

[Mitt. aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Leiden.]

(Eingegangen am 16. August 1916.)

Die Untersuchungen über die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf substituierte Benzophenone, welche dasselbe Atom oder dieselbe Gruppe einmal oder mehrere Male enthalten, haben erwiesen, daß die Wirkung eine verschiedene sein kann, je nach der Art, der Zahl und der Stellung der eingeführten Substituenten. Es können ver-schiedene Fälle auftreten:

<sup>1)</sup> Dargestellt ebenfalls nach der Vorschrift von Schöpf, l. c.

<sup>2)</sup> Erste und zweite Mitteilung R. 27, 327 [1908]; 31, 298 [1912].