

496. O. Doebner: Ueber die Synthese von Oxyketonen durch Einführung von Säureradicalen in Phenole.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXLV.)

Während die Verbindungen von Phenolen mit zweibasischen Säureradicalen, besonders dem Radical der Phtalsäure durch die Arbeiten Baeyer's u. a. Forscher in eingehendster Weise untersucht und der Wissenschaft einverleibt worden sind, ist die Kenntniss der Oxyketone mit einbasischen Säureradicalen, als deren Typus das in der folgenden Mittheilung näher characterisirte Benzoylphenol $C_6H_5CO \cdot C_6H_4OH$ aufgefasst werden kann, eine noch sehr beschränkte. Erst in dem letzten Heft dieser Berichte beschreibt Städell¹⁾ einen aus dem Diphenylmethan dargestellten Repräsentanten dieser Gruppe, das Diäthoxylbenzophenon $CO = C_{12}H_8(OC_2H_5)_2$.

Die erste Anregung zu einer grösseren Untersuchung, welche die Synthese dieser Oxyketone mittelst einer allgemeinen Reaction anstrebt, gab mir die Auffassung der von Reimer entdeckten Bildung der Oxyaldehyde unter einem allgemeineren Gesichtspunkt²⁾. Es liess sich voraussehen, dass durch Einwirkung der dem Chloroform analogen Chloride $C_6H_5CCl_3$, CH_3CCl_3 etc. einerseits, und von Säurechloriden andererseits auf Phenole unter geeigneten Bedingungen die entsprechenden Oxyketone sich bilden würden, so dass damit zugleich eine Verknüpfung der Reimer'schen Reaction mit der Merz'schen Methode der Ketonsynthese aus aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Säurechloriden hergestellt würde.

Die Analogen des Chloroforms, wie das Chloroform selbst, geben bei ihrer Einwirkung auf Phenole zur Bildung complicirter Condensationsproducte Veranlassung, deren Characterisirung den Gegenstand noch nicht abgeschlossener Versuche bildet. Dagegen wurde das gewünschte Ziel in willkommener Weise näher gerückt durch die interessante Beobachtung, dass nach Einführung eines Säureradicals in die Hydroxylgruppe des Phenols bei weiterer Einwirkung des Chlorids ein zweites Säureradical ziemlich glatt in den Kern des Phenols eintritt unter Bildung des Aethers des Oxyketons.

So verläuft die Einführung der Benzoylgruppe in Phenol in zwei Phasen. Zunächst bildet sich Phenylbenzoat.

Das Phenylbenzoat nimmt sowohl bei Behandlung mit Benzotrichlorid und Zinkoxyd als auch mit Benzoylchlorid und Chlorzink eine weitere Benzoylgruppe auf und es resultirt das Benzoylphenolbenzoat. Offenbar wird das Benzotrichlorid hierbei zunächst durch das Zinkoxyd in Benzoylchlorid verwandelt.

¹⁾ Diese Berichte X, 1840.

²⁾ Diese Berichte IX, 1918.

Dass auch bei Anwendung des Zinkoxyds das gebildete Chlorzink eine für die Beförderung der Reaction wesentliche Rolle spielt, wird durch die in neuester Zeit von Friedel und Crafts bei ihren glänzenden Synthesen mittelst Metallchloriden erzielten Resultate höchst wahrscheinlich gemacht.

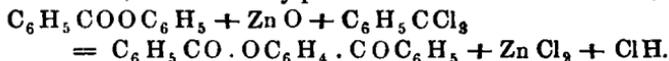
Die Theorie deutet die mannigfachen Combinationen an, deren Verwirklichung die Verallgemeinerung jener Reaction in Aussicht stellt, insofern sich der Versuch von selbst ergibt, nicht nur die verschiedenen Phenole, sondern auch die Chloride von verschiedenen aromatischen und Fettsäuren zu den Synthesen von Oxyketonen zu verwenden. Es wird sich ergeben, in wie weit das Experiment dem Flug der Speculation zu folgen im Stande sein wird. Diese Notiz bezweckt, die Richtung der weiteren Versuche anzudeuten.

497. O. Doebner u. W. Stackmann: Ueber Benzoylphenol.
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXLVI.)

Im Laufe der weiteren Untersuchung des Benzoylphenols



dessen Bildung durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemisch von Phenol und Zinkoxyd neben Phenylbenzoat $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ in unserer ersten Notiz¹⁾ beschrieben wurde, gelang es zunächst eine noch glatter verlaufende Darstellungsweise jenes Körpers aufzufinden, die sich aus einem eingehenderen Studium der Reaction ergab. Es zeigte sich nämlich, dass bei Anwendung eines Ueberschusses von Benzotrichlorid sich fast ausschliesslich das Benzoylphenolbenzoat $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ bildete. Es drängte sich nun die Frage auf, ob dies nur aus dem primär gebildeten Benzoylphenol oder auch aus dem Phenylbenzoat entstanden sei durch weiteren Eintritt einer Benzoylgruppe in die Phenylgruppe; der Versuch entschied im letzteren Sinne. Phenylbenzoat mit Zinkoxyd gemischt und mit Benzotrichlorid behandelt, liefert Benzoylphenolbenzoat nach der Gleichung:



Damit war der Weg angegeben, welcher den durch die Bildung von Nebenproducten nachtheiligen Einfluss der Hydroxylgruppe des Phenols ausschliesst. Man bereitet zunächst Phenylbenzoat, durch Erhitzen des Phenols (1 Mol.) mit Benzoylchlorid (1 Mol.) bis zum Aufhören der ClH-Entwicklung. Dieses behandelt man dann entweder mit den berechneten Mengen Benzotrichlorid und Zinkoxyd, oder mit Benzoylchlorid und Chlorzink. In beiden Fällen tritt eine

¹⁾ Diese Berichte IX, 1918.