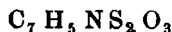


597. Giuseppe Magatti: Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Phenylsenföl.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXXVI.]

Leitet man Schwefelsäureanhydrid dampfe über Phenylsenföl, so scheidet sich unter Temperaturerhöhung und Entwicklung von schwefeliger Säure eine gelbliche, krystallinische Substanz aus, welche durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden kann.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führt zu Werthen, welche der Formel:



entsprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

| | Theorie | | Gefunden | | |
|----------------|------------|----------------|----------|------|-------|
| | | | I. | II. | III. |
| C ₇ | 84 | 39.06 | 38.78 | — | — |
| H ₅ | 5 | 2.32 | 2.98 | — | — |
| N | 14 | 6.51 | — | 6.93 | — |
| S ₂ | 64 | 29.76 | — | — | 30.34 |
| O ₃ | 48 | 22.35 | — | — | — |
| | <u>215</u> | <u>100.00.</u> | | | |

Der Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig, löst sich dagegen mit Leichtigkeit in siedendem Benzol, Chloroform und Nitrobenzol.

Die aus Benzol erhaltenen, wohlausgebildeten Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 180—183°.

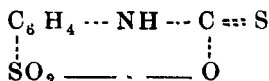
Um die Constitution des Körpers aufzuklären, wurde derselbe mit Wasser unter Druck auf 100° erhitzt.

Auf diese Weise erhält man: Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und eine Säure, welche sich sowohl nach den Eigenschaften als auch durch die Analyse als Sulfanilsäure erwies.

Bei der Schwefelbestimmung in dieser Säure wurde erhalten:

| | Theorie | Versuch |
|---|---------|---------|
| S | 18.49 | 18.57. |

Zieht man nun noch in Erwägung, dass das neue Produkt weder in Säuren noch in Alkalien löslich ist, und dass es sich durch Behandlung mit Alkalien leicht entschweifeln lässt, so wird es wahrscheinlich, dass dem Körper folgende Constitution



zukommt, und dass er sich mithin als ein durch Wasserabspaltung im Molekül entstandenes Anhydrid einer Phenylsulfonsulfocarbaminsäure auffassen lässt.

Ich werde nun versuchen, den Körper⁴ im Sinne dieser Auffassung auf anderen Wegen darzustellen, sowie auch die beschriebene Reaction auf andere Senföle anzuwenden, und behalte mir vor, über die Ergebnisse meiner Versuche der Gesellschaft später Mittheilung zu machen.

598. O. Doebner u. W. Stackmann: Synthese von Oxyketonen durch Einführung von Säureradicalen in Phenole.

(Fortsetzung.)

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXXVII.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn O. Doebner.)

Die Untersuchung über die Bildung von Oxyketonen durch Einwirkung von Säurechloriden auf Phenole bei Gegenwart von Chlorzink, als deren erstes Resultat die Synthese des Benzoylphenols C_6H_5CO C_6H_4OH vor einiger Zeit¹⁾ mitgetheilt wurde, hat in ihrer Fortsetzung in willkommener Weise die allgemeinere Gültigkeit dieser Reaction bestätigt. Es hat sich gezeigt, dass sich die Benzoylgruppe auch in andere, besonders auch mehratomige Phenole mit Leichtigkeit einführen lässt, und nach im Gange befindlichen Versuchen scheinen auch Fettsäurechloride, wie Acetylchlorid, der gleichen Reaction sich zu unterwerfen, so dass diese Methode der Synthese einen erheblichen Umfang gewinnen dürfte.

Es seien zunächst im Anschluss an die früheren Mittheilungen noch einige Versuche erwähnt, welche sich auf die Einwirkung des Benzoylchlorids auf Phenol beziehen, wobei, wie früher mitgetheilt, in erster Phase Benzophenolbenzoat $C_6H_5CO \cdot C_6H_4O \cdot CO C_6H_5$ entsteht, welches beim Verseifen Benzophenol $C_6H_5CO \cdot C_6H_4OH$ liefert. (Es sei bemerkt, dass zur Unterscheidung von dem isomeren Benzoyläther die Bezeichnung Benzophenol statt Benzoylphenol zweckmässig erscheint, und dass diese Nomenclatur auch auf die analogen, von andern Phenolen abstammenden Oxyketone angewandt werden wird.)

Der Versuch schien nicht ohne Interesse zu sein, zu prüfen, ob sich auch in andere Aether des Phenols z. B. den Acetyläther die Benzoylgruppe ebenso wie in den Benzoyläther einführen liesse; es war in diesem Fall die Bildung des Benzophenolacetats zu erwarten. Es ergab sich indess, dass die Reaction anders verläuft. Phenolacetat $C_6H_5O \cdot COCH_3$ wird an sich durch Benzoylchlorid nicht afficirt; bei Gegenwart von Chlorzink dagegen erfolgt eine heftige Einwirkung und zwar findet unter Abspaltung von Chloracetyl ein directer Um-

¹⁾ Diese Berichte IX, 1918; X, 1968.