

Ich werde nun versuchen, den Körper<sup>4</sup> 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 Zeit<sup>1)</sup> 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-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1918; X, 1968.

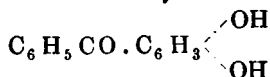
tausch der Acetylgruppe gegen die Benzoylgruppe statt; es bildet sich quantitativ Phenolbenzoat  $C_6H_5O.CO C_6H_5$  (Schmpkt. 69—70°).

Es sei ferner zur Charakteristik des Benzophenols noch sein Verhalten beim Erhitzen mit Zinkstaub erwähnt. Benzophenol wurde mit Zinkstaub gemischt in einer Verbrennungsröhre erhitzt und das Destillationsprodukt gesammelt. Der grösste Theil des Produkts siedete bei 260° und erwies sich als Diphenylmethan. In geringer Menge hatten sich nebenbei Benzol, sowie andere Produkte gebildet.

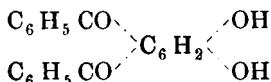
Aus theoretischen Gründen lag die Vermuthung nahe, dass sich bei der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Phenol neben dem ausführlich beschriebenen Benzophenol (Schmpkt. 134°) möglicherweise ein isomerer Körper bilden könne, ähnlich wie die Wechselwirkung des Chloroforms mit Phenol zwei isomere Aldehyde erzeugt. Indessen haben die unter dieser Voraussetzung im grösseren Maassstabe wiederholten Versuche keinen isomeren Körper erkennen lassen.

## II. Oxyketone durch Einwirkung des Benzoylchlorids auf Resorcin.

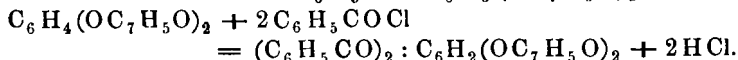
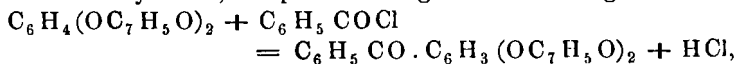
Die Einführung der Benzoylgruppe in den Kern des Resorcins geht mit derselben Leichtigkeit und unter denselben Bedingungen von statten wie beim Phenol. Und zwar entstehen hier neben einander zwei verschiedene, wohl definirte Oxyketone: Benzoresorcin



und Dibenzoresorcin



Die Methode, welche zur Gewinnung dieser Oxyketone führt, ist im wesentlichen der beim Phenol angewandten genau entsprechend. Auch hier bildet der Benzoyläther des Resorcins den Ausgangspunkt; derselbe wird mit Benzoylchlorid und Chlorzink behandelt. Hierbei bilden sich durch Eintritt weiterer Benzoylgruppen die Benzoyläther der neuen Oxyketone, entsprechend folgenden Gleichungen:



Das Produkt wurde direct verseift und aus der alkalischen Lösung die Oxyketone durch Kohlensäure gefällt, während die Benzoësäure in Lösung bleibt.

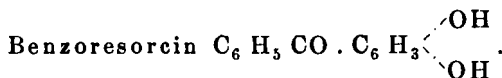
Der Dibenzoyläther des Resorcins  $C_6H_4(OC_7H_5O)_2$ , welcher von Malin<sup>1)</sup> zuerst beschrieben wurde, wurde in gewöhnlicher Weise

<sup>1)</sup> Malin, Ann. Chem. 138, 76.

durch gelindes Erhitzen von 1 Mol. Resorcin mit 2 Mol. Benzoylchlorid bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung dargestellt. Er krystallisirt aus Alkohol, in welchem er in der Kälte schwer löslich ist, in atlasglänzenden Tafeln. Sein — von Malin nicht angegebener — Schmelzpunkt liegt bei 117°.

Wird das directe Produkt der Einwirkung von 2 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. Resorcin von neuem mit 2 Mol. Benzoylchlorid versetzt und trocknes gepulvertes Chlorzink zugesetzt, so beginnt beim gelinden Erwärmen eine neue Salzsäureentwicklung. Die Reaction muss zur Erlangung eines guten Resultats in der Weise geleitet werden, dass man das in einem mit Luftkühler versehenen Kolben befindliche Gemisch bei einer Temperatur von 100—120° mehrere Tage lang erhält, indem man, sobald die Salzsäureentwicklung nachlässt, von neuem Chlorzink in kleinen Mengen zusetzt. Bei höherer Temperatur finden tiefer greifende Zersetzungen statt. Nach Beendigung der Einwirkung wird das dunkelgefärbte, krystallinisch erstarrte Produkt mit Wasser ausgekocht, um das Chlorzink zu trennen, sodann durch Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift. Nach dem Verjagen des Alkohols wird der Rückstand in Wasser gelöst und die alkalische Lösung mit Kohlensäure gesättigt. Zuerst werden die Oxyketone gemengt mit erheblichen Mengen harzartiger Produkte gefällt; unterbricht man indess nach einiger Zeit das Einleiten der Kohlensäure, filtrirt ab und leitet in das Filtrat von Neuem Kohlensäure, so erhält man jetzt sofort eine ziemlich reine, krystallinische Fällung.

Das zuerst gefällte, mit Harz verunreinigte Produkt lässt sich am besten durch wiederholtes Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff reinigen, wobei das Harz ungelöst zurückbleibt, während ein krystallinisches Produkt in Lösung geht und nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs leicht rein erhalten werden kann, indem man es einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Man vereinigt zweckmässig das durch Schwefelkohlenstoff ausgezogene Produkt mit dem durch die Kohlensäure später gefällten, bedeutend reineren Theil. Durch wiederholtes Umkrystallisiren lassen sich leicht zwei verschiedene Oxyketone isoliren, das in kaltem Alkohol leicht lösliche Benzo-resorcin und das schwer lösliche Dibenzoresorcin.



Dieser Körper ist durch seine leichte Löslichkeit in kaltem Alkohol charakterisirt; er befindet sich daher beim Umkrystallisiren des Rohprodukts in den Mutterlaugen. Man erhält ihn durch wiederholtes Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol leicht rein. Die Analyse des Körpers gab die für Benzo-resorcin  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$  passenden Zahlen:

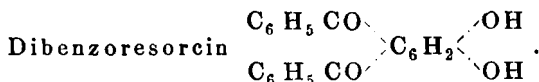
	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3$			Gefunden		
$C_{13}$	156	72.89	pCt.	73.08	72.95	73.05
$H_{10}$	10	4.67	-	5.21	4.64	4.86
$O_3$	48	22.44	-	—	—	—
	214 100.00 pCt.					

Das Benzoeresorcine ist unlöslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, krystallisiert daraus in feinen, farblosen Nadeln; leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Benzol. Es krystallisiert sehr gut, wenn man in seine heisse, alkoholische Lösung heisses Wasser eingiesst; man erhält es dann beim Erkalten in mehrere Centimeter langen, spiessähnlichen Blättern. Aus Benzol krystallisiert es leicht in derben, büschelförmig gruppierten Nadeln, welchen eine gelbliche Farbe eigenthümlich zu sein scheint. Das Benzoeresorcine schmilzt bei  $144^{\circ}$ . Es löst sich in Alkalien mit schwach gelber Farbe, wird durch Säuren wieder krystallinisch gefällt; auch in Ammoniak löst es sich auf. Eisenchlorid bewirkt in seiner alkoholischen Lösung eine schmutzige braunrothe Färbung.

Zur weiteren Charakterisirung wurde der Dibenzoyläther dargestellt, welcher im Rohprodukt der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Resorcine enthalten ist. Der Dibenzoyläther des Benzoeresorcins  $C_6H_5CO \cdot C_6H_3(OC_7H_5O)_2$ , durch Erhitzen des Benzoeresorcins mit Benzoylchlorid erhalten, ist unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Eisessig löslich, krystallisiert aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol in grossen, farblosen Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $141^{\circ}$ . In Alkalien in der Kälte unlöslich, wird er durch Kochen mit alkoholischem Kali, wenn auch langsam, verseift unter Rückbildung von Benzoeresorcine.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{27}H_{18}O_5$			Gefunden		
$C_{27}$	324	76.77	pCt.	77.08		
$H_{18}$	18	4.27	-	4.54		
$O_5$	80	18.96	-	—		
	422 100.00 pCt.					



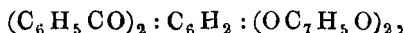
Dieses zweite Produkt der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Resorcine ist von dem vorher beschriebenen Körper durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol ausgezeichnet und daher leicht von jenem zu trennen. Die relative Menge, in welcher sich diese beiden Ketone bilden, hängt wesentlich von der angewandten Temperatur und der Dauer der Einwirkung ab. Bei niedrigerer Temperatur bildet sich in grösserer Menge das Benzoeresorcine, bei höherer die andere

Verbindung. Das Dibenzoresorcïn wird durch die Kohlensäure vorwiegend zuerst ausgefällt und findet sich daher grossentheils in dem ersten harzartigen Niederschlag, aus dem es durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen wird. Da es in kaltem Alkohol sehr schwer löslich ist, so scheidet es sich beim Umkrystallisiren des Rohprodukts zuerst aus, während das Benzoresorcïn, wie bereits erwähnt, in der Mutterlauge gelöst bleibt. Man erhält das Dibenzoresorcïn ohne Schwierigkeit durch mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol rein in grossen, farblosen Blättern, deren Analyse die Formel  $C_{20}H_{14}O_4$  ergab.

	Berechnet		Gefunden	
$C_{20}$	240	75.47 pCt.	75.26	74.92
$H_{14}$	14	4.40 -	4.72	4.65
$O_4$	64	20.13 -	—	—
	<hr/> 318 100.00 pCt.			

Der Schmelzpunkt des Dibenzoresorcïns liegt bei  $149^{\circ}$ . Es ist unlöslich in Wasser, auch in siedendem, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in büschelförmig vereinigten Blättern. Es ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol.

Es hat alle Eigenschaften eines Phenols, löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, wird aus der Lösung durch Säuren wieder unverändert gefällt. Mit alkalischen Erden bildet es schwer lösliche Salze. Charakteristisch ist das Verhalten seiner alkoholischen Lösung zu Eisenchlorid, wödurch es blutroth gefärbt wird. Es wurden zur weiteren Bestätigung der Formel der Benzoyl- und Acetyläther dargestellt. Der Dibenzoyläther des Dibenzoresorcïns,

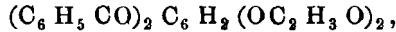


entsteht leicht durch Erwärmen des Oxyketons mit 2 Mol. Benzoylchlorid. Er krystallisirt aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln, die bei  $151^{\circ}$  schmelzen. Der Schmelzpunkt liegt demnach ebenso wie derjenige der Acetylverbindung dem des Oxyketons merkwürdigerweise sehr nahe, obwohl die Verbindungen im übrigen einen ganz verschiedenen Habitus zeigen. Dass der Benzoyläther ein neutraler Aether ist, in welchem sich keine freie Hydroxylgruppe mehr befindet, ergibt sich aus seiner Unlöslichkeit in Alkalien.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{34}H_{22}O_6$		Gefunden
$C_{34}$	408	77.57 pCt.	77.36
$H_{22}$	22	4.18 -	4.72
$O_6$	96	18.25 -	—
	<hr/> 526 100.00 pCt.		

## Der Diacetyläther des Dibenzoresorcins,



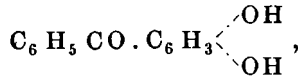
wurde durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Das Produkt erstarrt nach dem Behandeln mit siedendem Wasser zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids bald zu einer festen Masse. Durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man den Aether in langen, glänzenden Nadeln, die bei 150° schmelzen. Er ist in Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht löslich, ebenso in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. In Alkalien ist er in der Kälte unlöslich, wird durch Kochen mit alkoholischem Kali rasch verseift.

Die nicht sehr scharfen Zahlen, welche die Analyse ergab, bestätigen die Formel  $C_{24} H_{18} O_6$ .

	Berechnet		Gefunden
$C_{24}$	288	71.64 pCt.	72.12
$H_{18}$	18	4.48 -	4.68
$O_6$	96	22.88 -	—
	402	100.00 pCt.	

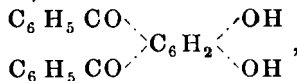
Die Ausbeute an diesen beiden Oxyketonen aus Resorcin ist eine befriedigende. Bei einer Operation wurden aus 50 g Resorcin und 250 g Benzoylchlorid etwa 30g Benzoresorcin und etwa 10g Dibenzoresorcin erhalten. Bei einer andern bei etwas höheren Temperatur ausgeführten Operation war die Ausbeute an Dibenzoresorcin vorherrschend, während Benzoresorcin nur in geringer Menge erhalten wurde. Durch Reductionsmittel werden diese Oxyketone in secundäre Alkohole verwandelt, die noch nicht näher untersucht sind. Durch Schmelzen mit Alkalien werden sie unter Bildung von Spaltungsprodukten zerlegt, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Theoretisch sind diese Körper nicht uninteressant, da sie manche Beziehungen zu andern bekannten Verbindungen darbieten. Das Benzoresorcin,



ist ein Dioxybenzophenon und isomer mit der von Städcl und Gail<sup>1)</sup> aus Benzophenon direct dargestellten Verbindung, welche die beiden Hydroxylgruppen in den beiden Phenylgruppen vertheilt enthält.

Das Dibenzoresorcin,



ist isomer mit Phenolphthaleïn und kann nebst diesem als ein Ab-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 746.

