

stoffen vorliegen, man mit Hilfe der Cyansäuremethode auch die einzelnen Bestandtheile desselben wohl erkennen kann.

Wir lassen schliesslich eine Tabelle folgen, welche einerseits die verschiedenen Kohlenwasserstoffe resp. Phenoläther und andererseits die Schmelzpunkte der nach der beschriebenen Methode daraus erhaltenen Säureamide enthält:

Kohlenwasserstoff resp. Phenoläther.	Schmelzpunkt des Säureamides.
Benzol . . . . .	127 <sup>0</sup>
Toluol . . . . .	156 <sup>0</sup>
<i>o</i> -Xylol . . . . .	165 <sup>0</sup>
<i>m</i> -Xylol . . . . .	180 <sup>0</sup>
<i>p</i> -Xylol . . . . .	186 <sup>0</sup>
Pseudocumol . . . . .	200 <sup>0</sup>
Durol . . . . .	173 <sup>0</sup>
Naphtalin . . . . .	202 <sup>0</sup>
Acenaphten . . . . .	198 <sup>0</sup>
Anisol . . . . .	163 <sup>0</sup>
Phenetol . . . . .	202 <sup>0</sup>
$\alpha$ -Naphtylmethyläther . . . . .	234 <sup>0</sup>
$\alpha$ -Naphtyläthyläther . . . . .	244 <sup>0</sup>
$\beta$ -Naphtylmethyläther . . . . .	186 <sup>0</sup>
$\beta$ -Naphtyläthyläther . . . . .	161 <sup>0</sup>

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

**182. L. Gattermann, R. Ehrhardt und H. Maisch:**  
**Die Friedel-Crafts'sche Ketonsynthese bei Phenoläthern.**

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im 22. Bande dieser Berichte S. 1129 haben wir über einen abnormen Verlauf der Friedel-Crafts'schen Reaction berichtet, welcher bei der Einwirkung von Acetyl- und Propionylchlorid auf Anisol resp. Phenetol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid eintrat, und wir haben bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, dass, wie Leuckart zuerst für das Phenylcyanat nachgewiesen und wie später der Eine von uns in Gemeinschaft mit seinen Schülern dies beim Harnstoffchlorid ausgearbeitet hat, auch die einfachen Säurechloride, in der gleichen Weise

wie mit Kohlenwasserstoffen, so auch mit Phenoläthern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in normaler Weise die Friedel-Crafts'sche Reaction eingehen und zwar in diesem Falle unter Bildung von Ketonen. Wir geben im Nachfolgenden die von uns in der erwähnten Richtung erzielten Resultate.

#### Ausführung der Reaction.

Wie sich überall zeigte, wo einerseits mit Kohlenwasserstoffen, andererseits mit Phenoläthern die Friedel-Crafts'sche Reaction ausgeführt wurde, dass nämlich die letzteren bei weitem leichter als erstere reagiren, so ergab sich dies auch wiederum in dem vorliegenden Falle und dementsprechend war die Ausbeute an Ketonen ohne Ausnahme eine sehr gute. Die Ausführung der Reaction gestaltet sich in allen Einzelfällen fast gleich, und zwar verfährt man am zweckmässigsten in folgender Weise. Von dem Phenoläther und Säurechlorid kamen in den meisten Fällen äquivalente Mengen zur Anwendung; nur bei leicht flüchtigen Chloriden, wie vor allem Acetylchlorid, erwies es sich zweckmässig, von diesem das anderthalb bis zweifache der theoretischen Menge anzuwenden. Als Verdünnungsmittel wurde in allen Fällen trockener Schwefelkohlenstoff angewandt, und zwar betrug dessen Volumen etwa das zwei- bis dreifache des eigentlichen Reaktionsgemisches. In diese Mischung, welche sich in einem mit Steigrohr versehenen Kolben befand, wurde fein pulverisirtes Aluminiumchlorid allmählich eingetragen in einer Quantität, welche im Durchschnitt die anderthalb bis zweifache Gewichtsmenge des angewandten Phenoläthers betrug. In den meisten Fällen tritt die Reaction bereits in der Kälte ein, was man an einer lebhaften Entwicklung von Salzsäure erkennt. Ist dies nicht der Fall, so erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbade und führt dann die Reaction, nachdem dieselbe einmal eingeleitet ist, in der Kälte durch. Es ist höchst charakteristisch für diese Reaction, dass die Schwefelkohlenstofflösungen in fast allen Fällen prächtig rothe, blaue oder grüne Färbungen annehmen. Ist alles Aluminiumchlorid eingetragen, so lässt man das Reaktionsgemisch unter häufigem Umschütteln etwa eine Stunde stehen und erwärmt dasselbe schliesslich noch einige Minuten auf dem Wasserbade. Dasselbe besteht aus zwei Schichten, einer oberen schön gefärbten, welche aus Schwefelkohlenstoff besteht, der noch die geringe Menge von Säurechlorid und Phenoläther, welche sich der Reaction entzogen haben, gelöst enthält und einer unteren meist tiefschwarz gefärbten, bald zähflüssigen, bald halb-festen Masse, welche das eigentliche Reaktionsproduct in Form von Aluminiumchloriddoppelverbindungen darstellt. Man giesst nun die Schwefelkohlenstoffschicht von der letzteren vorsichtig ab, was leicht auszuführen ist, wenn man das Gefäss gegen das Licht kehrt, und

wäscht die zurückbleibende Masse mehrere Male mit geringen Mengen Schwefelkohlenstoff aus. Indem man nun das Gefäss von aussen durch kaltes Wasser kühlt, spritzt man vorsichtig mit Hülfe einer Spritzflasche Wasser in dasselbe hinein. Ein lebhaftes Zischen, verbunden mit heftiger Dampfentwicklung zeigt die Zersetzung der Aluminiumdoppelverbindungen an. Ist diese beendet, so scheidet sich das erhaltene Keton aus der wässrigen Flüssigkeit entweder zunächst in flüssiger Form oder auch in vielen Fällen sofort in krystallinischem Zustande ab. Um das reine Keton zu gewinnen braucht man im letzteren Falle die Krystalle nur zu filtriren, mit Wasser auszuwaschen und umzukrystallisiren, während es im ersteren Falle erforderlich ist, das flüssige Product mit Aether aufzunehmen, die ätherische Lösung zu trocknen, um nach Verdunstung des Aethers das Reactionsproduct entweder durch Destillation oder durch längeres Stehenlassen in krystallisirter Form zu gewinnen.

#### Anisol und Acetylchlorid.

Aus diesen zwei Substanzen resultirte ein Keton, welches sich bei der Reaction zunächst als dickes Oel abschied. Wie wir in unserer früheren Mittheilung bereits beschrieben haben, entsteht neben dem zu erwartenden normalen Keton noch ein zweites Product, welches wir als unsymmetrisches Dimethoxydiphenyläthylen erkannten. Da letzteres in kaltem Alkohol fast unlöslich ist, so lässt sich eine Trennung desselben von dem normalen Keton leicht dadurch erreichen, dass man das Gemisch mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, wobei sich der Aethylenkörper in farblosen Blättchen abscheidet, welche man durch Filtration von der alkoholischen Lösung des Ketons leicht trennen kann. Nachdem man durch Erwärmen auf dem Wasserbade den Alkohol verdampft hat, unterwirft man den Rückstand der fractionirten Destillation. Die zwischen 250 und 275° übergehende Fraction enthält das gesuchte Keton, und sie erstarrt beim Abkühlen zu prächtigen grossen Krystallen, welche in eine geringe Menge eines nicht erstarrenden Oels eingebettet sind. Um diese zwei Körper von einander zu trennen, presst man das Gemisch auf einer porösen Thonplatte ab und krystallisirt das Keton aus Aether aus. Da dasselbe in diesem Lösungsmittel schon in der Kälte ausserordentlich leicht löslich ist, so krystallisirt das Keton erst kurz vor der vollständigen Verdampfung des Aethers an der Luft aus, und zwar erhält man es so in grossen, derben tafelförmigen Krystallen, welche bei 38—39° schmelzen und bei 258° ohne Zersetzung sieden. Eine Analyse ergab, dass in der That das zu erwartende Acetylanisol vorlag.

0.2004 g Substanz gaben 0.5304 g Kohlensäure und 0.1232 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4$	$\begin{matrix} OCH_3 \\ \diagdown \\ \diagup \\ COCH_3 \end{matrix}$	Gefunden
C	72.00	72.13 pCt.
H	6.66	6.82 »

Das Keton löst sich in den üblichen Lösungsmitteln bereits in der Kälte mit grosser Leichtigkeit auf und liefert mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter Wasseraustritt schön krystallisirende Derivate, die wir jedoch nicht näher untersucht haben.

Das Acetylanisol wie eine grosse Anzahl der noch zu beschreibenden Ketone ist dadurch ausgezeichnet, dass es mit concentrirten Mineralsäuren charakteristische Farbenreactionen giebt. Versetzt man das Keton mit concentrirter Schwefelsäure, so löst es sich darin mit einer intensiv gelbrothen Farbe auf, beim Verdünnen mit Wasser fällt jedoch das unveränderte Keton wieder aus. Trägt man dasselbe in kalte concentrirte Salpetersäure ein, so löst es sich darin mit prächtig fuchsinrother Farbe; verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein nur schwach gefärbtes Oel ab, welches zum grössten Theil aus unverändertem Keton besteht. Lässt man die Lösung jedoch längere Zeit stehen oder erwärmt sie schwach, so wird dieselbe missfarbig und man erhält beim Verdünnen mit Wasser einen festen Körper, welcher aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $139^{\circ}$  krystallisirt. Dieser Körper, welcher noch zweckmässiger gewonnen wird, indem man das Keton in eine Mischung von 1 Theil Schwefelsäure und 10 Theilen concentrirter Salpetersäure unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade einträgt, gehört ohne Zweifel zu der von Hollemann näher studirten Klasse der Nitrosacyle. Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat.

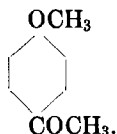
0.2151 g Substanz ergaben bei  $18^{\circ}C$ . und 747 mm Druck 15.3 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_6$	Gefunden
N	7.91
	8.07 pCt.

Der Körper verhält sich genau wie die von Hollemann untersuchten Substanzen, indem er bei der Einwirkung von Kali Anissäure liefert. Da Hollemann die Untersuchung dieser Körperklasse sich vorbehalten hat, so haben wir auf eine nähere Untersuchung dieser Substanz verzichtet.

Zeigte die Bildung von Anissäure aus letzterem Körper schon, dass die Acetylgruppe das zur Methoxygruppe in der Parastellung befindliche Wasserstoffatom substituirt hatte, so liess sich dies weiterhin durch directe Oxydation des Ketons mit Hülfe von Kaliumpermanganat erweisen. Wir erhielten hierbei eine Säure, welche sich durch ihren Schmelzpunkt von  $185^{\circ}$ , sowie durch ihre sonstigen Eigenschaften als Anissäure erwies. Die Acetylgruppe ist demnach in Analogie mit der Einwirkung von Phenylcyanat und Harnstoffchlorid auf Anisol in die

Parastellung getreten und dem Keton ist demnach die folgende Constitutionsformel zuzuschreiben:



In der Literatur ist bereits ein Körper beschrieben, welcher die gleiche Constitution wie das von uns dargestellte Keton besitzen soll, und zwar wurde derselbe von Olivieri<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf Anisaldehyd erhalten. Nach diesem Forscher soll das Acetylanisol ein bei 220 — 222° siedendes Oel sein, welches bei — 15° noch nicht erstarrt. Da der von uns dargestellte Körper ohne Zweifel rein ist und auch die oben angegebene Constitution sicher besitzt, so muss Olivieri entweder eine unreine Substanz unter Händen gehabt haben, oder wenn dieselbe rein war, so muss ihr eine andere Constitution zukommen.

Was das zweite Product der Einwirkung von Acetylchlorid auf Anisol anbelangt, so verweisen wir bezüglich derselben auf unsere oben citirte frühere Mittheilung.

#### Anisol und Propionylchlorid.

Zur Anwendung kamen 10 g Anisol, 10 g Propionylchlorid, das diesen beiden etwa gleiche Volumen Schwefelkohlenstoff und 12 g Aluminiumchlorid. Die Reaction ist bereits in der Kälte eine sehr lebhaft, und die Schwefelkohlenstofflösung nimmt eine braunrothe Färbung an, die in dünnen Schichten an Eosin erinnert. Im Gegensatz zu der Reaction mit Acetylchlorid ist hier das Hauptproduct der Reaction die bereits früher beschriebene Propylenverbindung. Um das normale Keton zu gewinnen, wird das bei der Zersetzung mit Wasser erhaltene Reactionsproduct, welches beim Abkühlen erstarrt, mit Alkohol versetzt, wobei das Keton in Lösung geht, während die Propylenverbindung in weissen Blättchen sich abscheidet. Durch Filtration gewinnt man eine alkoholische Lösung des ersteren, woraus man durch Verdampfen des Alkohols zunächst ein nicht erstarrendes Oel erhält. Unterwirft man dasselbe der Destillation, so geht die Hauptmenge zwischen 273 und 275° über und diese erstarrt bald zu schönen Krystallen. Um dieselben vollkommen rein zu gewinnen, lässt man die ätherische Lösung derselben langsam an der Luft verdunsten und erhält so farblose Tafeln, welche bei 27° schmelzen. Bei der Analyse ergaben:

0.1268 g Substanz 0.3388 g Kohlensäure und 0.0840 g Wasser.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. XIII, 275.

Ber. für $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CO \end{matrix} . C_2H_5$	Gefunden
C 73.17	72.87 pCt.
H 7.31	7.36 »

Dass in dem beschriebenen Körper wirklich ein normales Keton vorlag, wurde dadurch erwiesen, dass das Oxim desselben nach der neuerdings von K. Auwers <sup>1)</sup> in Vorschlag gebrachten Methode dargestellt wurde. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 67° Bei der Stickstoffbestimmung ergaben:

0.1968 g Substanz bei 747 mm Druck und 13° C. 12.9 cem Stickstoff.

Ber. für $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ C=NOH \end{matrix} . C_2H_5$	Gefunden
N 7.82	7.63 pCt.

Da bei der Oxydation dieses Ketons Anissäure erhalten wurde, so ist die Propionylgruppe auch hier in die Parastellung zur Methoxylgruppe getreten.

#### Anisol und Benzoylchlorid.

Benzoylchlorid wirkt in gleicher Weise wie die beiden vorher angewandten Chloride auf Anisol ein, nur empfiehlt es sich hier, die theoretische Menge an Benzoylchlorid anzuwenden. Ferner ist es bei der grösseren Trägheit des Benzoylchlorids zweckmässig, die Reaction zeitweise auf dem Wasserbade vorzunehmen. Das durch Zersetzung mit Wasser erhaltene Reactionsproduct erstarrt entweder von selbst in einer Kältemischung und lässt sich in diesem Falle das Keton nach dem Abpressen auf porösem Thon durch Krystallisation aus Aether rein gewinnen, oder dasselbe bleibt unter Umständen flüssig und ist es dann erforderlich, dasselbe der Destillation zu unterwerfen. Die zwischen 300 bis 350° übergehende Fraction enthält dann das reine Keton, welches sehr bald erstarrt und in der soeben beschriebenen Weise gereinigt werden kann. Die Analyse gab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0.200 g; gefunden 0.5804 g Kohlensäure und 0.1102 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CO \end{matrix} C_6H_5$	Gefunden
C 79.24	79.14 pCt.
H 5.66	6.12 »

Dieses Keton ist in Aether sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in derben, messbaren Krystallen vom Schmelzpunkt 61—62°. Der gleiche Körper wurde bereits von Rennie <sup>2)</sup> durch Oxydation des *p*-Benzylphenylmethyläthers mit Kaliumpermanganat erhalten und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 606.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1882, 220.

es folgt aus dieser Darstellungsmethode, wie ja auch der Analogie nach zu erwarten war, dass auch die Benzoylgruppe in die Parastellung zur Methoxylgruppe getreten ist.

#### Phenetol und Acetylchlorid.

Die Reaction zwischen diesen beiden Substanzen wurde in gleicher Weise wie oben beim Anisol beschrieben herbeigeführt, auch waren die angewandten Mengenverhältnisse dieselben. Da auch hier neben dem eigentlichen Keton ein in Alkohol fast unlösliches Nebenproduct entsteht, so muss das Reactionsproduct zur Abscheidung desselben ebenfalls mit Alkohol versetzt werden. Bei der Destillation des Rohketons geht das reine Product oberhalb  $260^{\circ}$  über und erstarrt zu schönen farblosen Krystallen, welche aus Aether in Form sechsseitiger Tafeln vom Schmelzpunkt  $60-61^{\circ}$  erhalten werden. Bei der Analyse ergaben:

0.2012 g Substanz 0.5402 g Kohlensäure und 0.136 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ / \\ O \end{smallmatrix} CH_3$		Gefunden
C	73.17	73.15 pCt.
H	7.31	7.51 »

Bei der Oxydation wurde *p*-Oxäthylbenzoësäure vom Schmp.  $195^{\circ}$  erhalten, so dass das Keton ebenfalls eine Paraverbindung darstellt.

#### Phenetol und Propionylchlorid.

Die Gewinnung des Propionylphenetols erfolgte in der oben beim Propionylanisol ausführlich beschriebenen Weise. Dieses Keton krystallisirt aus Aether in derben, farblosen Prismen, welche bei  $30^{\circ}$  schmelzen.

Bei der Analyse ergaben 0.1556 g Substanz 0.4224 g Kohlensäure und 0.1125 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ / \\ O \end{smallmatrix} C_2H_5$		Gefunden
C	74.72	74.36 pCt.
H	7.92	8.03 »

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin resultirte ein Oxim, welches aus einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser in Form glänzend weisser Nadeln vom Schmp.  $97^{\circ}$  krystallisirte.

Die Stickstoffbestimmung ergab aus 0.1794 g Substanz bei  $11^{\circ}C$ . und 745 mm Druck 11.5 g feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ / \\ NOH \end{smallmatrix} . C_2H_5$		Gefunden
N	7.25	7.49 pCt.

Dass die Propionylgruppe in die Parastellung getreten war, ergab sich durch die Oxydation des Ketons, wobei *p*-Oxäthylbenzoësäure

erhalten wurde. Auch hier entsteht in ziemlich beträchtlicher Menge neben dem normalen Keton die bereits früher beschriebene Propylenverbindung.

#### Phenetol und Isobutyrylchlorid.

Die angewandten Gewichtsmengen waren dieselben wie in den übrigen Fällen. Die Reaction verlief hier insofern etwas anders, als das Reaktionsgemisch sich nicht in zwei Schichten trennte, sondern eine einheitliche Flüssigkeit darstellte, weshalb zunächst der Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade abgedampft wurde. Nach dem vorsichtigen Zersetzen des Rückstandes mit Wasser wurde das abgetrennte Oel mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether auf dem Wasserbade verdampft. Die zurückbleibende braune Flüssigkeit schied, in der Kälte stehen gelassen, nach längerer Zeit Krystalle aus, welche, auf Thon abgepresst und aus wenig Aether umkrystallisirt, in grossen, farblosen Tafeln vom Schmp. 41° erhalten wurden.

Die Analyse aus 0.1660 g Substanz ergab 0.4556 g Kohlensäure und 0.1238 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O}C_2H_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Gefunden
C 75.00	74.85 pCt.
H 8.33	8.29 »

Die Ketonnatur dieses Körpers wurde wiederum durch die Darstellung des Oxims nachgewiesen. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt dasselbe in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 110—111°.

Die Stickstoffbestimmung von 0.1456 g Substanz ergab bei 10° und 744 mm Druck 8.3 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O}C_2H_5 \\ \text{C} = \text{NOH} \cdot \text{CH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Gefunden
N 6.76	6.67 pCt.

#### Phenetol und Benzoylchlorid.

Das Benzoylphenetol, in der bereits mehrfach beschriebenen Weise erhalten, krystallisirt aus Eisessig in seidenglänzenden Blättchen, welche bei 38—39° schmelzen und oberhalb 300° ohne Zersetzung destilliren.

Bei der Analyse ergaben 0.1804 g Substanz 0.5244 g Kohlensäure und 0.0998 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O}C_2H_5 \\ \text{CO}C_6H_5 \end{matrix}$	Gefunden
C 79.69	79.27 pCt.
H 6.19	6.15 »

Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dass auch dieses Keton die beiden Substituenten in der Parastellung zu einander enthält.



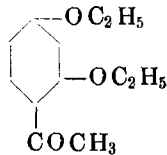
## Resorcindiäthyläther und Acetylchlorid.

Die Versuche mit diesem Aether eines zweiwerthigen Phenols wurden unternommen, um zu prüfen, ob erstens diese Körper in der gleichen Weise mit Säurechloriden Ketone lieferten und zweitens, ob hierbei auch jene eigenthümlichen Alkylenverbindungen neben dem normalen Keton resultirten. Acetylchlorid reagirt mit Resorcindiäthyläther mit grosser Leichtigkeit und beim Zersetzen mit Wasser erhält man ein festes Reactionsproduct, welches schwach rosa gefärbt ist und aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wurde. Beim Abkühlen der Lösung erhält man derbe Nadeln, die meistens schwach rosa gefärbt sind und deren Schmelzpunkt bei 67—68° liegt.

0.2338 g Substanz gaben 0.5904 g Kohlensäure und 0.1684 g Wasser.

Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{COCH}_3 \end{array} \right.$	Gefunden
C	69.23	68.86 pCt.
H	7.69	8.00 »

Dieses Keton giebt mit concentrirter Salpetersäure ebenfalls eine charakteristische Farbenreaction und zwar eine prächtig grüne Färbung. Was die Constitution des Ketons anbelangt, so entspricht dieselbe, da die Parastellungen zu den beiden gleichwerthigen Aethoxygruppen frei sind, aller Wahrscheinlichkeit nach der folgenden Formel:



Die Bildung einer Aethylenverbindung konnte auffallender Weise in diesem Falle nicht beobachtet werden.

## Resorcindiäthyläther und Propionylchlorid.

Das aus diesen beiden Substanzen erhaltene normale Keton krystallisirt aus Aether in grossen, glänzenden Krystallen vom Schmp. 76°.

Die Elementaranalyse ergab aus 0.1732 g Substanz 0.4466 g Kohlensäure und 0.1289 g Wasser.

Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{COC}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$	Gefunden
C	70.27	70.32 pCt.
H	8.10	8.27 »

Das Oxim dieses Ketons bildet, aus Alkohol krystallisirt, lange farblose Nadeln vom Schmp. 133°.

Die Stickstoffbestimmung von 0.1974 g Substanz lieferte bei 19° und 744 mm Druck 10.8 cem Stickstoff.

Ber. für $C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} (OC_2H_5)_2 \\ C=NOH \cdot C_2H_5 \end{array} \right.$	Gefunden
N 5.91	6.15 pCt.

Da die Ausbeute an normalem Keton bei diesem Versuche eine recht befriedigende war — aus 10 g Resorcinäther erhielten wir 9 g des Ketons — die Substitution eines Wasserstoffatoms durch die Propionylgruppe also ziemlich leicht stattfinden muss, so war es überraschend, dass hier keine Spur der Propylenverbindung nachgewiesen werden konnte. Bezüglich der Constitution des Ketons gilt dasselbe, was oben von der entsprechenden Acetylverbindung mitgetheilt ist.

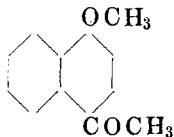
#### $\alpha$ -Naphtylmethyläther und Acetylchlorid.

Auch in der Reihe der Naphtoläther lässt sich die Friedel-Crafts'sche Reaction leicht durchführen. Aus  $\alpha$ -Naphtylmethyläther und Acetylchlorid erhält man zunächst ein flüssiges Reactionsproduct, welches man zur Reinigung der Destillation unterwirft. Der zwischen 300 und 400° übergehende Antheil erstarrt in der Kälte zu farblosen Krystallen, welche durch Abpressen auf Thon und Umkrystallisiren aus Aether in derben sechsseitigen Tafeln erhalten werden, die den Schmelzpunkt 71—72° zeigen und oberhalb 350° ohne Zersetzung destilliren.

Die Analyse ergab aus 0.1736 g Substanz 0.4962 g Kohlensäure und 0.1002 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} OCH_3 \\ COCH_3 \end{array} \right.$	Gefunden
C 78.00	77.93 pCt.
H 6.00	6.40 »

Da in dem  $\alpha$ -Naphtylmethyläther die Parastellung zur Methoxylgruppe frei ist, so kommt diesem Keton höchst wahrscheinlich die folgende Constitution zu:



Bei der Oxydation gab dieses Keton dieselbe Säure, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hess durch Verseifung des Amids, welches aus Harnstoffchlorid und  $\alpha$ -Naphtylmethyläther entsteht, erhalten hat. Auffallender Weise konnte auch hier die Bildung einer Aethylenverbindung nicht constatirt werden.

**$\alpha$ -Naphtylmethyläther und Propionylehlorid.**

Obgleich diese beiden Substanzen sehr leicht auf einander einwirken, entstand hier ebenfalls keine Spur einer Propylenverbindung. Es wurde vielmehr nur normales Keton erhalten, welches aus Aether in grossen Prismen vom Schmelzpunkt  $58^{\circ}$  krystallisirte.

Bei der Analyse erhielten wir aus 0.1580 g Substanz 0.4559 g Kohlensäure und 0.0959 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_6 < \begin{matrix} OCH_3 \\ COC_2H_5 \end{matrix}$	Gefunden
C 78.5	78.68 pCt.
H 6.54	6.74 »

Das Oxim dieses Ketons krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $172^{\circ}$ .

Die Stickstoffbestimmung aus 0.1833 g Substanz ergab 10 cem Stickstoff bei  $15^{\circ}$  und 751 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_6 < \begin{matrix} OCH_3 \\ C=NOH.C_2H_5 \end{matrix}$	Gefunden
N 6.11	6.31 pCt.

 **$\alpha$ -Naphtyläthyläther und Acetylehlorid**

liefern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Keton, welches aus Aether in derben Säulen vom Schmelzpunkt  $78-79^{\circ}$  krystallisirt.

Die Elementaranalyse aus 0.1914 g Substanz lieferte 0.5478 g Kohlensäure und 0.115 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_6 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ COCH_3 \end{matrix}$	Gefunden
C 78.50	78.05 pCt.
H 6.54	6.63 »

 **$\alpha$ -Naphtyläthyläther und Benzoylehlorid**

reagiren unter Bildung eines Ketons auf einander, welches derbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $74-75^{\circ}$  bildet.

Bei der Analyse erhielten wir aus 0.1992 g Substanz 0.5978 g Kohlensäure und 0.1032 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_6 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ COC_6H_5 \end{matrix}$	Gefunden
C 82.60	81.85 pCt.
H 5.79	5.77 »

 **$\beta$ -Naphtylmethyläther und Acetylehlorid.**

Auch die Aether des  $\beta$ -Naphtols geben, obwohl die Parastellung zur Oxalkylgruppe nicht frei ist, leicht die Friedel-Crafts'sche Reaction. Es resultirte aus beiden Substanzen ein Keton, welches aus

verdünntem Alkohol in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 57—58° krystallisirte.

Die Analyse ergab aus 0.2390 g Substanz 0.6836 g Kohlensäure und 0.131 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_8 \begin{cases} OCH_3 \\ COCH_3 \end{cases}$		Gefunden
C	78.00	77.96 pCt.
H	6.00	6.09 »

Ueber die Constitution dieses Ketons vermögen wir nichts Bestimmtes anzugeben.

#### $\beta$ -Naphthyläthyläther und Acetylchlorid

reagiren unter Bildung eines Ketons auf einander, welches aus Aether in derben Tafeln krystallisirt und bei 62—63° schmilzt.

Bei der Analyse ergaben sich aus 0.2050 g Substanz 0.5887 g Kohlensäure und 0.1244 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_8 \begin{cases} OC_2H_5 \\ COCH_3 \end{cases}$		Gefunden
C	78.50	78.31 pCt.
H	6.54	6.74 »

Ueberblicken wir zum Schluss noch einmal die von uns erzielten Resultate, so folgt daraus, dass 1. die Phenoläther in äusserst glatter Weise mit Säurechloriden unter Bildung von Ketonen reagiren, welche letztere sich ohne Ausnahme durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Da dieselben fast alle in messbaren Krystallen zu erhalten sind, so läge hierin für den Mineralogen vielleicht ein dankbares Material vor, welches zur Aufklärung der Beziehungen zwischen Krystallform und Constitution wohl von Interesse sein könnte; 2. dass bezüglich des Eintritts der Säurereste die gleiche Gesetzmässigkeit gilt, welche bereits von Leuckart bei der Einwirkung von Phenylcyanat und ferner von dem Einen von uns bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Kohlenwasserstoffe resp. Phenoläther constatirt ist, dass nämlich in erster Linie bei freier Parastellung diese von dem eintretenden Säurereste besetzt wird; und 3., dass in einzelnen Fällen neben der Bildung eines normalen Ketons diejenige einer ungesättigten Alkylenverbindung eintritt, welche durch Austritt von Wasser aus einem Molekül des normalen Ketons und einem Molekül unangegriffenen Phenoläthers erfolgt.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.