

527. F. Stockhausen und L. Gattermann: Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Ketone.

(Eingegangen am 1. December.)

Zu Ketonsynthesen mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Reaction sind bislang nur Säurechloride der Fettreihe oder solche der aromatischen Reihe angewendet worden, welche das Carboxyl, wie die Benzoëssäure am Kern oder wie z. B. die Phenyleessigsäure an einer gesättigten Seitenkette enthielten. Es sind jedoch noch keine Säuren ungesättigter Natur, wie Zimmtsäure oder Phenylpropionssäure, hierzu verwandt worden. Wir wollen in Nachfolgendem zeigen, dass auch aus diesen Säuren in normaler Weise und zwar in vorzüglicher Ausbeute Ketone erhalten werden können.

Zimmtsäurechlorid und Phenetol.

10 g Zimmtsäurechlorid und 7 g Phenetol wurden in 30 g Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt. Bereits in der Kälte tritt hierbei eine stürmische Salzsäureentwicklung ein und in wenigen Minuten ist die Reaction beendet. Die Verarbeitung des Reactionsproductes erfolgt in der üblichen Weise. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man das Keton in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen, die bei 74—75° schmelzen.

Die Analyse ergab:

| Ber. für $C_8H_5CH:CH.CO$ |       | Gefunden   |
|---------------------------|-------|------------|
| $C_2H_5O.C_6H_4$          |       |            |
| C                         | 80.95 | 80.61 pCt. |
| H                         | 6.34  | 6.38 »     |

Als Derivat der Zimmtsäure musste dieses Keton zwei Atome Brom addiren. Löst man dasselbe in Schwefelkohlenstoff auf und versetzt mit der theoretischen Menge Brom, so tritt Entfärbung ein und nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs erhält man ein bromhaltiges Keton, welches aus Eisessig in farblosen Krystallen vom Schmp. 150° krystallisirt.

Eine Brombestimmung ergab:

| Ber. für $C_{17}O_2H_{16}Br_2$ |       | Gefunden |
|--------------------------------|-------|----------|
| Br                             | 38.83 |          |

Die Ketonnatur ergab sich aus seinem Verhalten gegenüber dem Hydroxylamin. Beim Erwärmen mit 3 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und 9 Molekülen Natron erhält man einen Körper von der Zusammensetzung eines Oxims, welcher aus Alkohol in Blättchen, aus Eisessig in messbaren Krystallen vom Schmp. 107—108° krystallisirt.

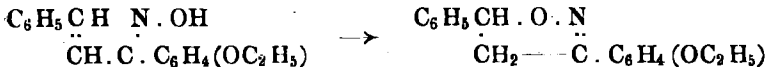
Eine Stickstoffbestimmung ergab:

| Ber. für $C_{17}H_{17}O_2N$ |      | Gefunden |
|-----------------------------|------|----------|
| N                           | 5.24 | — 5.33   |

Das Verhalten dieses Körpers ist jedoch ein anderes als das eines Oximes, indem derselbe

1. beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr kein Hydroxylamin abspaltet,
2. in Alkali unlöslich ist und
3. mit Essigsäureanhydrid kein Acetat bildet.

Da derselbe ausserdem kein Brom in der Kälte addirt, so erscheint es nicht unmöglich, dass durch Umlagerung des Oxims ein Körper von folgender Constitution entstanden ist:



Das abnorme Verhalten des Oxims könnte auch seine Erklärung darin finden, dass wie beim Acetomesitylen dasselbe sofort die Beckmann'sche Umlagerung erlitte, wobei in unserem Falle das Cinnamylparaphenetidin entstehen müsste. Wir haben diesen Körper synthetisch dargestellt; derselbe erwies sich jedoch verschieden von obigem Oxim.

#### Zimmtsäurechlorid und Anisol

liefern in analoger Weise die entsprechende Methylverbindung, welche in farblosen Nadeln vom Schmp. 106—107° krystallisirte.

Die Analyse ergab:

| Ber. für $C_6H_5CH = CH \cdot CO$ |       | Gefunden   |
|-----------------------------------|-------|------------|
| $CH_3O C_6H_4$                    |       |            |
| C                                 | 80.67 | 80.44 pCt. |
| H                                 | 5.88  | 5.76 »     |

Mit Brom erhält man ein Dibromid, welches aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 158—159° krystallisirt.

Eine Brombestimmung ergab:

| Ber. für $C_{16}H_{14}O_2Br_2$ |      | Gefunden   |
|--------------------------------|------|------------|
| Br                             | 40.2 | 40.33 pCt. |

Das Oxim bildet aus Alkohol krystallisirt perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 122—123°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

| Ber. für $C_{16}H_{15}O_2N$ |      | Gefunden  |
|-----------------------------|------|-----------|
| N                           | 5.53 | 5.45 pCt. |

Bezüglich der Constitution dieses Oximes gilt das Gleiche wie oben bei der entsprechenden Aethylverbindung.

Zimmtsäurechlorid und  $\alpha$ -Naphtyläthyläther

führen zu einem Keton, welches aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmp. 85—86° krystallisirt.

Die Analyse ergab:

|   | Ber. für $C_{21}H_{18}O_2$ | Gefunden   |
|---|----------------------------|------------|
| C | 83.44                      | 83.02 pCt. |
| H | 5.96                       | 5.84 „     |

Wir haben ferner versucht, ob wir nicht auch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen z. B. Toluol analoge Ketone darstellen könnten. Zwar tritt auch hier lebhaftere Reaction ein, allein wir haben bis zur Zeit kein festes Keton isoliren können.

Auch hier zeigt sich demnach einmal wieder, dass Phenoläther leichter die Friedel-Crafts'sche Reaction eingehen als die Kohlenwasserstoffe.

Wir haben dann weiterhin versucht, ob auch Säuren mit dreifacher Kohlenstoffbindung der gleichen Reaction zugänglich sind und wandten wir hierzu das in der Literatur noch nicht beschriebene Chlorid der Phenylpropiolsäure an.

## Phenylpropiolsäurechlorid

wurde durch Erwärmen der Säure mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid erhalten. Dasselbe bildet eine farblose Flüssigkeit, welche im Vacuum bei 25—30 mm Druck bei 130—133° siedet und beim Abkühlen in einer Kältemischung zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt.

Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab:

|    | Ber. für $C_9H_5OCl$ | Gefunden   |
|----|----------------------|------------|
| Cl | 21.58                | 22.26 pCt. |

Zur näheren Charakterisirung dieses Körpers haben wir daraus das Amid und Anilid dargestellt.

## Phenylpropiolsäureamid,

durch Erwärmen des Chlorides mit kohlen-saurem Ammonium erhalten, bildet aus Wasser krystallisirt farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 99—100°.

Stickstoffbestimmung:

|   | Ber. für $C_9H_7ON$ | Gefunden  |
|---|---------------------|-----------|
| N | 9.65                | 9.41 pCt. |

## Phenylpropionsäureanilid

krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 125—126° schmelzen.

## Stickstoffbestimmung:

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| Ber. für $C_{15}H_{11}ON$ | Gefunden  |
| N 6.33                    | 5.99 pCt. |

## Phenylpropionsäurechlorid und Anisol,

in Schwefelkohlenstoff gelöst reagiren bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid lebhaft auf einander und liefern das normaler Weise zu erwartende Keton, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 100° krystallisirt.

## Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab:

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| Ber. für $C_8H_5C:C.CO$ | Gefunden   |
| $CH_3O C_6H_4$          |            |
| C 81.36                 | 81.46 pCt. |
| H 5.08                  | 5.18 „     |

Auch dieses Keton addirt lebhaft Brom; wir konnten jedoch auffälliger Weise beim Stehen in der Kälte selbst bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom nur ein Dibromid und kein Tetrabromid erhalten.

Ersteres krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 138—140°.

## Eine Brombestimmung nach Carius ergab:

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| Ber für $C_{16}H_{12}Br_2O_2$ | Gefunden   |
| Br 40.40                      | 40.19 pCt. |

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.