

vermuthete zahlreiche Hydroxyle wir durch die Acetylrirung nachweisen konnten. Es haben aber die neuerlich gefundenen Thatsachen: die Anwesenheit eines Carboxyls, die Verdoppelung der Formel und die Anzahl der gefundenen Hydroxyle die Verhältnisse sehr complicirt und es darf nicht verschwiegen werden, dass eine Aenderung der empirischen Formel $C_{24}O_{14}H_{22}$ in beispielsweise die Formel $C_{22}O_{13}H_{20}$ in den analytischen Zahlen und in den Molekulargewichten nicht sehr erhebliche Unterschiede bedingen würde.

Wir hoffen in diese Verhältnisse in Bälde Klarheit zu bringen und haben diesbezügliche, entsprechende Versuche in Angriff genommen.

Hrn. Schuhmann sei für seine Unterstützung bester Dank ausgesprochen!

312. M. Nencki: Ueber organische Synthesen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittelst Eisenchlorid.
(Eingegangen am 12. Juli; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. C. Liebermann.)

Seit der Einführung des Aluminiumchlorids durch Friedel und Crafts, hat dieses Reagens in der Synthese organischer Verbindungen die allgemeinste und fruchtbarste Anwendung gefunden. Das dem Aluminiumchlorid so nahe stehende Eisenchlorid erwies sich, allerdings nach nur wenigen damit angestellten Versuchen, als schwächer wirkend, die Ausbeuten waren weniger günstig und nur für die Darstellung von Ketonensäureestern und Ketonen aus Fettsäurechloriden hat das Eisenchlorid Anwendung gefunden¹⁾. Im verflossenen Jahre habe ich meine Untersuchungen über die Synthesen von Oxyketonen wieder aufgenommen und dabei auch das sublimirte Eisenchlorid als Condensationsmittel angewendet. Die erhaltenen, in einigen Fällen sehr günstigen Resultate veranlassten mich, die Anwendung des sublimirten Eisenchlorids für organische Synthesen eingehender zu studiren. Gemeinschaftlich mit meinen Mitarbeitern, M. Bialobrzewski und E. Stoeber, habe ich in der aromatischen Reihe eine Anzahl von Verbindungen dargestellt und mich überzeugt, dass nicht allein verschiedene Synthesen mittelst Eisenchlorid fast quantitativ bewerkstelligt werden können, sondern es gelang uns, einzelne Verbindungen wie z. B. Acetsalicylsäure $C_6H_3(OH)(CO_2H)(COCH_3)$ darzustellen, welche ich bis jetzt auf andere Weise nicht erhalten konnte.

Nach meinen bisherigen Erfahrungen sind nur halogen-substituirte Verbindungen zu Synthesen mittelst Eisenchlorid geeignet. Aus Säure-

¹⁾ Vgl. K. Elbs: Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen, Bd. 2, S. 172 und Hamonet, diese Berichte 22, S. 766.

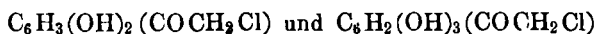
hydraten und Phenolen gelingt es nicht Oxyketone darzustellen, wie dies z. B. aus Eisessig und Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol u. s. w. bei Anwendung von Chlorzink mir seiner Zeit gelungen ist. Für die meisten Synthesen ist auf ein Aequivalent des Phenols oder des Kohlenwasserstoffes 1 Aeq. des Eisenchlorids nöthig, wobei das Letztere allmählig und in kleinen Portionen eingetragen wird. In einigen Fällen jedoch, wie z. B. bei der Darstellung von Butyltoluol aus Toluol und tertiärem Butylchlorid genügt ein minimaler Zusatz von Eisenchlorid zu dem äquivalenten Gemisch beider Componenten um eine stürmische Salzsäureentwicklung einzuleiten, wobei die Reaction mit fast quantitativer Ausbeute ohne weiteren Zusatz von Eisenchlorid sich vollzieht. Für mehratomige Phenole sind von dem Halogenradical so viel resp. mehr Aequivalente, als das Phenol Hydroxyle enthält, anzuwenden. So z. B. um das Acetphloroglucin = $C_6H_2(COCH_3)(OH)_3$ zu erhalten, sind auf 1 Aeq. Phloroglucin, 4 Aeq. Acetylchlorid anzuwenden. Meistens findet schon beim Vermischen des Säurechlorids mit den Phenolen unter Erwärmung und Salzsäureentwicklung die Esterbildung statt. Erst beim Eintragen von Eisenchlorid entstehen die Ketone. Oefters ist es nöthig, durch Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaction zu unterstützen. Nach vollendeter Einwirkung werden die entstehenden Ester der Ketone durch Kochen mit Wasser zerlegt. Wie mit Aluminiumchlorid, so auch hier, geben die Halogenradicale mit Kohlenwasserstoffen bessere Ausbeute, als wie mit Phenolen oder Carbonsäuren. Aus Nitrophenol und Acetylchlorid konnten wir direct kein Nitrooxyketon erhalten; wohl aber aus dem *o*- und *p*-Chlorphenol die entsprechenden gechlorten Oxyacetophenone. Auch hier, wie mit Aluminiumchlorid, reagiren die Säurechloride viel glatter, als die Chloralkyle. Eine Eigenthümlichkeit in der Wirkung des Eisenchlorids ist die, dass aus Säurechloriden und einigen Phenolen, nicht Monosondern Diketone entstehen. So erhielten wir aus Acetylchlorid und Resorcin resp. Pyrogallol nicht das Resacetophenon und Gallacetophenon, sondern das schon früher in meinem Laboratorium in Bern durch gleichzeitige Einwirkung von Chlorzink und Phosphoroxychlorid aus Eisessig und den respectiven Monoketonen von Hrn. P. Crépieux¹⁾ dargestellte Reso- und Gallo-diacetophenon:



Ueberhaupt verhalten sich Säurehydrate resp. Säurechloride und Phenole gegen jedes der Condensationsmittel sozusagen individuell. Aus Hydrochinon und Acetylchlorid haben wir beim Erhitzen mit Eisenchlorid nur den Ester: $C_6H_4(OCOCH_3)_2$ erhalten können, während beim Erhitzen von Hydrochinon mit Eisessig und Chlorzink das Chinacetophenon, $C_6H_3(COCH_3)(OH)_2$, von uns seiner Zeit erhalten

¹⁾ Bull. soc. chim. (3) 6, 151, 1890.

wurde. Ein weiteres Beispiel dafür ist das Verhalten der Phenole gegen Chloressigsäure. Mit Chloressigsäure und Phosphoroxychlorid erhitzt gehen Pyrocatechin und Pyrogallol in die entsprechenden gechlorten Ketone:



über. Aus Phenol und Guajacol konnten wir unter gleichen Bedingungen nur die entsprechenden Ester erhalten. Resorcin lieferte ein harziges, fluorescirendes Product. Das über die Phenole und Säureradicale Gesagte gilt übrigens auch einerseits von den Kohlenwasserstoffen, Carbonsäuren u. s. w., andererseits von den damit zu combinirenden Radicalen. Wir können nicht mit Bestimmtheit voraussagen, welches Product aus gegebenen Componenten bei Anwendung des einen oder des anderen Condensationsmittels entstehen wird. In den folgenden Mittheilungen wollen wir die bis jetzt von uns mittelst Eisenchlorid erhaltenen Verbindungen näher beschreiben.

313. M. Nencki und E. Stoeber: Ueber die Einwirkung der Säurechloride auf Benzol und die einatomigen Phenole bei Gegenwart von Eisenchlorid.

(Eingegangen am 12. Juni; vorgetr. in der Sitzung v. Hrn. Liebermann.)

Werden in ein Gemisch von 5 Gewichtstheilen Benzol und 7 Gewichtstheilen Benzoylchlorid 7 Gewichtstheile sublimirten Eisenchlorids in kleinen Portionen eingetragen, so findet nach jedem Zusatz des Eisenchlorids eine lebhafte Entwicklung von Salzsäure statt und zuletzt erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Durch Auswaschen mit Wasser und hierauf mit verdünnter Sodalösung werden aus dem Krystallkuchen das entstandene Eisenchlorür und die Benzoësäure entfernt, wobei eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit hinterbleibt. Sie wurde im Scheidetrichter getrennt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der syrupöse, gefärbte Rückstand aus einem Fractionirkölbchen destillirt, wobei die über 200° aufgefangene Fraction meistens krystallinisch erstarrt. Durch nochmalige Destillation wird daraus reines Benzophenon, das bei 48° schmilzt und bei 279° siedet, erhalten. Die Elementaranalyse ergab darin 85.46 pCt. C und 5.72 pCt. H. Die Formel: $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ verlangt 85.61 pCt. C und 5.49 pCt. H. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Phenol als Lösungsmittel ergab die Zahl 185. Das Molekulargewicht des Benzophenons $i-t = 182$. Die Ausbeute an Benzophenon beträgt etwa 70 pCt. der theoretischen.