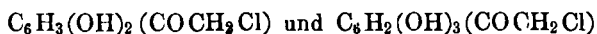


wurde. Ein weiteres Beispiel dafür ist das Verhalten der Phenole gegen Chloressigsäure. Mit Chloressigsäure und Phosphoroxychlorid erhitzt gehen Pyrocatechin und Pyrogallol in die entsprechenden gechlorten Ketone:



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.

Auf ähnliche Weise wird aus Benzol und Acetylchlorid das Acetophenon erhalten, wobei zweckmässig auf 7 Gewichtstheile Benzol 3 Gewichtstheile Acetylchlorid und 8 Gewichtstheile Eisenchlorid angewendet werden. Das Eisenchlorid wird in kleinen Portionen eingetragen; um die stürmische Einwirkung zu mässigen, ist es gut, die Flüssigkeit mit etwas Schwefelkohlenstoff zu verdünnen. Es empfiehlt sich ferner, bei diesen Synthesen einen weithalsigen Kolben, der mit doppelt durchbortem Kork verschlossen ist, zu benutzen. Die eine Bohrung des Korkes ist für ein längeres Glasrohr oder einen aufgerichteten Kühler bestimmt, durch welchen die Salzsäure entweicht resp. die Dämpfe von Acetylchlorid, Benzol etc. condensirt werden. Durch die zweite, weitere Bohrung geht ein kurzes Glasrohr hindurch, das mittelst eines Kautschukschlauches mit einer Glasbirne verbunden ist, in welcher das abgewogene Eisenchlorid sich befindet. Auf diese Weise kann das Eisenchlorid zu dem Kolbeninhalt ohne den Kolben zu öffnen in kleinen Portionen zugesetzt werden. Ist alles Eisenchlorid eingetragen, so wird der Kolben noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct wird sodann zur Entfernung des Eisenchlorürs mit Wasser gewaschen, im Scheidetrichter getrennt, das braun gefärbte Oel über P_2O_5 getrocknet und aus einem Fractionirkolben destillirt. Das erhaltene Acetophenon, nochmals rectificirt, erstarrte beim Abkühlen krystallinisch und gab bei der Verbrennung und Molekulargewichtsbestimmung mit der Formel: C_8H_8O übereinstimmende Zahlen.

Wie mit Benzol reagiren die Säurechloride, bei Gegenwart von Eisenchlorid, auch mit Phenolen. Aus Acetylchlorid und Phenol wurde auf folgende Weise das *p*-Oxyacetophenon erhalten. 5 Gewichtstheile Phenol werden in der gleichen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, hierauf 6 Gewichtstheile Acetylchlorid hinzugesetzt und in kleinen Portionen 7 Gewichtstheile Eisenchlorid hineingeschüttet. Das Reactionsproduct wurde zuerst mit Wasser gewaschen und hierauf im Dampfströme destillirt. In das Destillat geht in geringen Mengen unverändertes Phenol über. Der nicht flüchtige Antheil wird noch heiss filtrirt. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt beim Erkalten das *p*-Oxyacetophenon aus. Der restirende harzige Rückstand wird mit Aether ausgeschüttelt und, nach Abdestilliren des Letzteren, der Rückstand aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Durch wiederholte Krystallisation unter Zusatz von Thierkohle wurde die Substanz in schneeweissen Krystallnadeln erhalten, die bei 108° schmelzen und bei der Verbrennung 70.38 pCt C und 6.10 pCt. H ergaben. Die Formel: $C_8H_8O_2$ verlangt 70.59 pCt. C und 5.88pCt. H. Aus 100 g Phenol erhielten wir durchschnittlich 30 g des Ketons als Rohprodukt. Wie zu erwarten war, ist hier das Acetyl in die Para-

stellung eingetreten, denn dem Schmelzpunkte und den übrigen Eigenschaften nach ist unsere Verbindung identisch mit dem *p*-Oxyacetophenon von Klingel¹⁾; der einzige Unterschied besteht darin, dass die wässrige Lösung der Substanz von Klingel nach seiner Angabe durch Eisenchlorid braun gefärbt wird, während unser Product sich damit rothviolett färbt.

Durch 5-stündiges Kochen am Rückflusskühler mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung haben wir das Phenylhydrazon des Ketons erhalten, das sich beim Erkalten in gelben Nadeln abscheidet. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, schmolz das Phenylhydrazon bei 136° und ergab bei der Analyse 12.66 pCt. N; die Formel: $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_3) : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ verlangt 12.39 pCt. N. Die wässrige Lösung des Ketons mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt, giebt ein Dibromproduct, das sich sofort in weissen Nadeln abscheidet. Eine Brombestimmung ergab darin 54.80 pCt. Br. Die Formel: $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2$ verlangt 54.42 pCt. Br. Wird das Paraoxyacetophenon mit Salpetersäure von 1.3 spec. Gew. zum Kochen erhitzt, so entsteht ein selbst in heissem Wasser nur wenig lösliches Trinitroproduct. Nach wiederholter Krystallisation aus verdünntem Alkohol ergaben die im Vacuo getrockneten Krystalle 15.9 pCt. N. Die Formel: $\text{C}_8\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}_2$ verlangt 15.49 pCt. N.

Gleich wie Phenol verhalten sich auch die drei isomeren Kresole. Genauer untersucht haben wir nur die aus Acetylchlorid und *o*- resp. *m*-Kresol erhaltenen Ketone. Das aus *o*-Kresol erhaltene Methoxyacetophenon ist identisch mit dem von Klingel²⁾ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *o*-Amidoacetyltoluol und Zersetzung des Diazochlorids erhaltenen Keton. Die Seitenketten sind also hier in der Stellung: $\text{CH}_3 : \text{OH} : \text{CH}_3\text{CO} = 1 : 2 : 5$. Das ähnlich wie das Oxyacetophenon erhaltene Product krystallisirte in weissen flachen Prismen, die bei 104° schmelzen und ergab bei der Verbrennung: C 72.10 pCt. und H 6.94 pCt. Die Formel: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ verlangt C 72.0 pCt. und H 6.67 pCt. Durch Eisenchlorid wurde die wässrige Lösung dieses Ketons braun gefärbt. Das aus *m*-Kresol erhaltene Acetoketon ist ebenfalls in kaltem Wasser schwer löslich, viel leichter in heissem, leicht in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 126°. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Ihre Verbrennung ergab: 71.87 pCt. C und 7.01 pCt. H. Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ C 72.0 pCt. H 6.67 pCt. Durch directe Versuche haben wir die Stellung der Seitenketten hier nicht bestimmt. Der Analogie nach ist jedoch auch hier anzunehmen, dass

¹⁾ Diese Berichte 18, 2691.

²⁾ Diese Berichte 18, 2699.

das Acetyl in die para-Stellung zum Hydroxyl eingetreten ist und dem Keton die Structur: $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{(OH)} \cdot \overset{6}{COCH_3}$ zukommt.

Bemerkenswerth ist es, dass unter den gleichen Bedingungen und selbst beim Erwärmen auf dem Wasserbade aus Phenol und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Eisenchlorid kein Oxybenzophenon, sondern nur der Benzoësäurephenolester erhalten werden konnte. Die nach vollendeter Reaction mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschenen und aus Alkohol umkrystallisirten Krystalle schmolzen bei 69° , ergaben bei der Verbrennung 78.75 pCt. C und 5.22 pCt. H — die Formel $C_{13}H_{10}O_2$ verlangt 78.80 pCt. C und 5.05 pCt. H —; durch Erwärmen mit verdünnten Aetzalkalien wurden sie in Phenol und Benzoësäure gespalten. Kurz, sie zeigten alle Eigenschaften des Benzoësäurephenolesters.

Aus *p*-Chlorphenol (6 Gew.-Th.), Acetylchlorid (8 Gew.-Th.) und Eisenchlorid (8 Gew.-Th.) haben wir das *p*-Chloroxyacetophenon erhalten. Nach vollendeter Einwirkung wurde die braune, syrupöse Schmelze mit Wasser gewaschen, und der Rückstand im Dampfstrome destillirt. In die Vorlage geht das Keton ölig über und erstarrt bald krystallinisch. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wurde es in glänzenden Krystallschuppen erhalten, die bei 55° schmelzen und in heissem Wasser wenig löslich sind. Das Keton giebt mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon, und seine Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Seine Elementaranalyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_8H_7ClO_2$.

Procente: C 56.30, H 4.11, Cl 20.82.

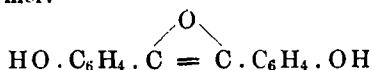
Gef. » » 56.14, » 4.30, » 20.70.

Das auf ähnliche Weise aus *o*-Chlorphenol und Acetylchlorid entstehende Keton wurde, nach Entfernung des Eisens durch Waschen mit kaltem Wasser, durch Auskochen des Rückstandes mit siedendem Wasser erhalten. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich das Keton anfangs ölig ab. Beim Schütteln erstarrt es aber bald krystallinisch. Wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmolzen die erhaltenen Krystallnadeln bei 96° und ergaben bei der Verbrennung mit der Formel $C_8H_7ClO_2$ übereinstimmende Zahlen. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Mit Phenylhydrazin wurde ein in gelben Nadeln krystallisirendes Hydrazon erhalten, das sich aber an der Luft unter Braunfärbung zersetzt.

Aus *o*-Chlorphenol (5 Gew.-Th.), Benzoylchlorid (6 Gew.-Th.) und Eisenchlorid (6 Gew.-Th.) haben wir auch das Chloroxybenzophenon dargestellt. Die Reactionsmasse wurde zuerst mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit heissem Wasser ausgekocht. Beim Erkalten des Filtrates krystallisirt fast nur Benzoësäure aus, da das Keton selbst in heissem Wasser fast unlöslich ist. Der in heissem Wasser ungelöste Rückstand

wurde hierauf in Alkohol gelöst und zu dem alkoholischen Filtrate, bis zur bleibenden Trübung, Wasser zugesetzt. Beim rubigen Stehen krystallisirte jetzt das Keton in gelben Nadeln aus, die, wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, sodann über Schwefelsäure getrocknet, bei 176° schmolzen und bei den Analysen 67.15 pCt. C, 3.96 pCt. H und 15.21 pCt. Cl ergaben. Die Formel $C_8H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$ verlangt 67.10 pCt. C, 3.87 pCt. H und 15.27 pCt. Cl. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult, bei Anwendung von Phenol als Lösungsmittel, ergab uns die Zahl 233. Das Molekulargewicht des Chloroxybenzophenons ist = 232.5. Dieses Keton ist in Alkalien, Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Eisenchlorid werden die Lösungen nicht gefärbt. An der Luft nehmen die gelblichen Krystalle Rosafärbung an. Mit Phenylhydrazin haben wir ein braungelbes, öliges Product erhalten, das nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Anlässlich dieser Versuche haben wir auch die Einwirkung des sublimirten Eisenchlorids auf einige aromatische Aldehyde geprüft. Die Einwirkung ist meistens sehr heftig, und es wurden keine krystallinischen, sondern nur amorphe oder harzige Producte erhalten. Nur Salicylaldehyd lieferte uns mit Eisenchlorid einen rothen Farbstoff, den schon früher im Laboratorium des Einen von uns Hr. A. Bourquin¹⁾ durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Salicylaldehyd erhalten und analysirt hat. Zu 4 Gew.-Th. Salicylaldehyd wird 1 Gew.-Th. Eisenchlorid in kleinen Portionen hinzugegeben. Die Reactionsmasse wurde mit Wasser gefällt, gewaschen, in Alkohol gelöst und aus dem alkoholischen Filtrate der rothe Farbstoff durch Wasserzusatz gefällt. Die weitere Reinigung des flockig abgeschiedenen Farbstoffs geschah nach dem von Bourquin angegebenen Verfahren. Die Elementaranalyse des Productes ergab 74.5 pCt. C und 4.60 pCt. H. Die von Bourquin für den Farbstoff aufgestellte Formel $C_{14}H_{10}O_3$ verlangt 74.34 pCt. C und 4.42 pCt. H. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab uns die Zahl 223, berechnet 226. Bourquin nimmt an, dass der Farbstoff durch Austritt von Wasser aus 2 Salicylaldehydmolekülen entsteht und nach der Formel:



constituirt ist.

¹⁾ Diese Berichte 17, 502 u. 504.