



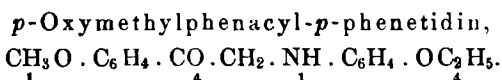
mittels Aluminiumchlorid darstellen, denn hier bildet sich bei heftiger Reaction das Chlormethylketon des Chloressigsäurephenylesters.

Durch Verseifen dieses Esters haben wir noch kein einheitliches Product erhalten. Jedenfalls wird man hierbei nur eine halogenfreie Verbindung, das *p*-Oxybenzoylcarbinol, erhalten können, weil das Chloratom sehr locker gebunden ist. Sehr leicht gelangten wir zu obiger Verbindung bei der Einwirkung von 30 g Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von 10 g Anisol und 12 g Chloracetylchlorid unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Die durch Zersetzen mit Wasser erhaltene dunkelrothe Masse wurde auf Thonplatten getrocknet und aus einer alkoholischen Lösung mit Wasser in Form röthlichweisser Blättchen ausgeschieden. Die Krystalle lösen sich leicht in Alkohol und verdünnter Natronlauge.

Ber. Cl 20.82, C 56.30, H 4.10.

Gef. » 21.07, » 56.04, » 4.11.

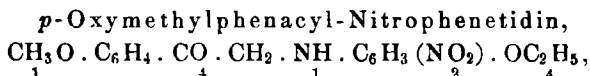
Das Chloracetylphenol schmilzt bei 148° und färbt sich bei längerem Aufbewahren gelb.



Mischt man 1 Mol. Chlormethylanisylketon mit 2 Mol. Phenetidin und lässt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erstarrt die ganze Masse. Nach dem Auswaschen mit Salzsäure und Wasser und Umkrystallisiren der bröckligen Masse aus Alkohol erhält man die Verbindung in hellgelben Blättchen vom Schmp. 124°, die sich leicht in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Aether lösen.

Ber. N 4.90. Gef. N 5.25.

Löst man vorgenannte Substanz in viel Aether und fügt wenig concentrirte Salpetersäure zu, so scheidet sich nach kurzer Zeit das



aus. Es schmilzt bei 171°, löst sich leicht in Chloroform und Alkohol. Die Krystalle sind intensiv roth gefärbte Blättchen.

Ber. N 8.49. Gef. N 8.52.

In ähnlicher Weise, wie früher beim Chloracetylanisol beschrieben, haben wir aus dem *p*-Chloranisol und *p*-Bromanisol die entsprechenden Chlormethylketone hergestellt.

Das Chlormethyl-*p*-Chloranisylketon schmilzt bei 71°, ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform. Sein Dampf reizt heftig zu Thränen.

Ber. Cl 32.42. Gef. Cl 32.47.

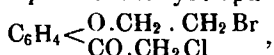
Chlormethyl-*p*-Bromanisylketon

bildet weisse Nadeln, die bei 94° schmelzen und leicht in Alkohol und Chloroform löslich sind.

Ber. Cl + Br 43.83. Gef. Cl + Br 43.36.

Eine der vorgenannten ähnliche Verbindung, den

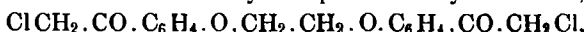
Chloracetyl-*p*-Bromäthylenphenoläther



erhält man leicht aus 5 g Bromäthylenphenoläther, 4 g Chloracetylchlorid, 20 g Schwefelkohlenstoff und 8 g Aluminiumchlorid in genügender Ausbeute. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol resultiren kleine, harte, gelblichweisse Krystalle, die schwer löslich sind in Alkohol und Aether, leicht aber in Aceton. Schmp. 104°.

Ber. Cl + Br 41.62. Gef. Cl + Br 41.72.

Den Di-Chloracetyl-Diphenoläthylenäther,



gewinnt man bei Verwendung von Diphenoläthylenäther zu obiger Reaction. Aus Alkohol scheidet sich dieses Keton in weissen Flocken aus, die bei 160—165° schmelzen; leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol.

Ber. Cl 19.35. Gef. Cl 19.54.

Im Anschluss an die vorgenannten Verbindungen haben wir einige Dihalogenketone mit Hilfe von Dichloracetylchlorid dargestellt.

Bei der Reaction von 5 g Phenol, 8 g Dichloracetylchlorid, 20 g Schwefelkohlenstoff und 12 g Aluminiumchlorid erhielten wir den

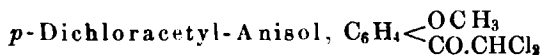
Dichloressigsäurephenylester,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,

in weissen Krystallblättchen, die bei 33° schmelzen und sich leicht in Alkohol $\frac{1}{2}$  und Aether lösen.

Versuche, um in diesen Ester noch einen Dichloracetylrest einzuführen, scheiterten, trotzdem die doppelten Mengen von Dichloracetylchlorid und Aluminiumchlorid angewendet wurden. Ebenso liess sich kein Chloracetylrest einführen.

Ber. Cl 34.63. Gef. Cl 34.07.

Auch Anisol reagirt leicht mit Dichloracetylchlorid. Hier bildet sich auch nur das



und kein Di-Dichloracetyl-Anisol. Das *p*-Dichloracetyl-Anisol löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt hieraus in farblosen Nadeln, die bei 75—76° schmelzen.

Ber. Cl 32.42. Gef. Cl 32.28.

Dichloracetyl-Phenetol,  $C_6H_4 \begin{matrix} O C_2 H_5 \\ \diagdown \\ CO \cdot CHCl_2 \end{matrix}$ ,

schmilzt bei 73°, löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt in röthlich gefärbten Blättchen.

Ber. Cl 30.47. Gef. 30.44.

Noch leichter reagiren die  $\alpha$ -Naphtholäther mit Dichloracetylchlorid, wogegen die  $\beta$ -Naphtholäther bis jetzt keine Producte lieferten.

Dichloracetyl- $\alpha$ -Naphtholmethyläther,  $C_{10}H_6 \begin{matrix} O CH_3 \\ \diagdown \\ CO \cdot CHCl_2 \end{matrix}$ ,

krystallisirt in langen weissen Nadeln, löst sich leicht in Alkohol und Chloroform und schmilzt bei 100°.

Ber. Cl 25.26. Gef. Cl 25.50.

Der Dichloracetyl- $\alpha$ -Naphtholäthyläther,  $C_{10}H_6 \begin{matrix} O C_2 H_5 \\ \diagdown \\ CO \cdot CHCl_2 \end{matrix}$ ,

bildet weisse derbe Nadeln, schmilzt bei 110° und löst sich leicht in Alkohol und Chloroform.

Ber. Cl 25.09. Gef. Cl 25.21.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

## 28. Franz Kunckell und Wilhelm Scheven: Ueber einige bromirte Ketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Schon früher hat der Eine von uns über die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Phenol und dessen Aether berichtet <sup>1)</sup>. Wir haben die Untersuchungen mit Bromacetylbromid fortgesetzt und sind zu folgenden Resultaten gelangt.

### Bromessigsäurephenylester.

Bei der Einwirkung von 5 g Aluminiumchlorid auf eine Lösung von 5 g Phenol, 10 g Bromacetylbromid in Schwefelkohlenstoff schied sich, nach dem Aufhören der Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, die Flüssigkeit in zwei Schichten. Die untere, rothbraune, zähflüssige Schicht schied, mit Wasser zersetzt, ein gelbliches Oel ab, das bei gewöhnlicher Temperatur, selbst nach tagelangem Stehen, nicht fest wurde. In eine Kältemischung gebracht, erstarrte es jedoch zu einem wachsartigen Kuchen. Das noch anhaftende Phenol wurde hierauf

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1714.