

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

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 α -Naphtholäther mit Dichloracetylchlorid, wogegen die β -Naphtholäther bis jetzt keine Producte lieferten.

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

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- α -Naphtholäthyläther, $C_{10}H_6 \begin{matrix} O C_2 H_5 \\ CO \cdot CHCl_2 \end{matrix}$,

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 ¹⁾. 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

¹⁾ Diese Berichte 30, 1714.

mit ganz verdünnter Natronlauge entfernt, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und das zurückbleibende Oel, mit wenig Alkohol verdünnt, in eine Kältemischung gebracht. Es krystallisirten weisse, glänzende Blättchen aus, die, auf abgekühlten Thonplatten getrocknet, den Schmp. 32° zeigten.

Ber. Br 37.21. Gef. Br 37.53.

Verwendet man bei obiger Reaction die doppelte Menge Bromacetylbromid und Aluminiumchlorid, so konnte bis jetzt kein dem *p*-Chlormethylketon des Chloressigsäurephenylesters analoges Product erhalten werden. Die Reaction verläuft stürmisch. Die Masse färbt sich dunkelbraun, und es resultirt ein rothes Oel, aus dem bisher noch keine reine Verbindung erhalten werden konnte. Mehrere diesbezügliche Versuche schlugen fehl.

p-Brommethylanisylketon, $C_6H_4(OCH_3).CO.CH_2Br$ (1.4), erhält man leicht und in guter Ausbeute, wenn man auf eine Lösung von 5 g Anisol und 10 g Bromacetylbromid in circa 45 g Schwefelkohlenstoff 5 g Aluminiumchlorid einwirken lässt.

Durch Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus warmem Alkohol erhält man weisse Nadeln vom Schmp. 73°.

Ber. Br 35.37, C 47.16, H 3.91.

Gef. » 35.08, » 47.32, » 4.15.

Das Dibrommethylanisylidiketon (Di-Bromacetyl-Anisol),
 $C_6H_3(OCH_3).(CO.CH_2Br)_2$,

bildet sich nach obiger Reaction bei Anwendung der doppelten Menge Bromacetylbromid und Aluminiumchlorid mit guter Ausbeute. Da sich neben diesem Körper wenig der vorher beschriebenen Verbindung bildet, muss man fractionirt aus warmem Alkohol umkrystallisiren. Die zuerst sich ausscheidenden, gelblich-weissen, festen Krystallnadeln schmolzen bei 79—80° und stellen das reine Product dar. Bei längerem Aufbewahren färben sich die Krystalle dunkler und es bilden sich schwarze Punkte in denselben.

Ber. Br. 45.71, C 37.71, H 2.85.

Gef. » 46.04, » 37.34, » 3.02.

p-Brommethylphenetylketon, $C_6H_4(OC_2H_5).CO.CH_2Br$ (1.4).

Auf analoge Weise wie das Anisolproduct gelangt man zu dieser Substanz. Aus Alkohol erhält man sie in Form weisser nadel-förmiger Krystalle vom Schmp. 59—60°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol.

Die Ausbeute ist geringer, als beim Anisol.

Ber. Br 32.92, C 49.38, H 4.52.

Gef. » 33.05, » 49.41, » 5.15.

Lässt man die doppelte Menge von Bromacetylbromid und Aluminiumchlorid einwirken, so bildet sich das dem Anisolproduct entsprechende

Dibrommethylphenetyldiketon (Di-Bromacetyl-Phenetol),
 $C_6H_3(OC_2H_5) \cdot (CO \cdot CH_2 Br)_2$.

Auch hier verläuft die Reaction nicht vollkommen, sondern es bildet sich stets nebenbei etwas der vorgenannten Verbindung, die man ihrer leichteren Löslichkeit in Alkohol wegen gut trennen kann. Das Dibrommethylphenetyldiketon bildet lange, schwach röthlich gefärbte, harte Nadeln, schmilzt bei 77° und löst sich leicht in Chloroform und Aether, schwerer in Alkohol. Es tritt bei längerem Aufbewahren ebenfalls Zersetzung ein, die sich durch Missfärbung der Krystalle zu erkennen giebt.

Ber. Br 43.95. Gef. Br 44.55.

Bromacetyl- α -Naphtholmethyläther, $C_{10}H_6(OCH_3) \cdot CO \cdot CH_2 Br$, dargestellt durch Einwirkung von 4 g Aluminiumchlorid auf eine Lösung von 5 g α -Naphtholmethyläther und 7.5 g Bromacetylbromid in circa 25 g Schwefelkohlenstoff. Bei der Zersetzung mit Wasser schieden sich sofort in reichlicher Menge gelbe Flocken aus. Beim Umkrystallisiren aus warmem Alkohol resultirten grünliche Nadeln, die bei 70° schmolzen.

Ber. Br 28.77. Gef. Br 28.81.

Auf gleiche Weise wurde durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf α -Naphtholäthyläther und Bromacetylbromid der

Bromacetyl- α -Naphtholäthyläther, $C_{10}H_6(OC_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 Br$, in reichlicher Menge erhalten. Er stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gelblichweisse Nadeln dar vom Schmp. 119° .

Ber. Br 27.30. Gef. Br 27.46.

Im Anschluss hieran sind Untersuchungen über die Einwirkung von Phenylchloroessigsäurechlorid auf Phenole, deren Aether und Kohlenwasserstoffe angestellt worden, über die wir später Bericht erstatten werden.
