

fast quantitativ das neue Condensationsproduct gab. Die Untersuchung muss natürlich in dieser Hinsicht noch weiter fortgeführt werden.

Die Bedingungen zur Darstellung des Benzyl-methyl-cumarons, als welches wir die Verbindung vorläufig bezeichnen, müssen sehr genau eingehalten werden, soll der Körper rein und krystallinisch erhalten werden. 5 g Benzylphenacetol werden in 60 ccm in Eiswasser gekühlte, concentrirte Schwefelsäure eingetragen, und die gut umgeschüttelte, dicke, rothe Flüssigkeit wird nach 1½ Minuten, sobald der Geruch nach schwefeliger Säure auftritt, auf Eisstücke gegossen. Dabei verschwindet die rothe Farbe, und die Flüssigkeit trübt sich milchig durch reichliche Abscheidung eines Oeles, das meist nach einiger Zeit theilweise oder ganz zu einer festen gelblichweissen Krystallmasse erstarrt. Man zieht mit Aether aus und destillirt den Aetherrückstand im Vacuum, wobei unter 15 mm Druck bei 195–200° ein farbloses Oel übergeht, das in einer Kältemischung sofort oder von selbst nach einigen Tagen zu weissen, harten Krystallen erstarrt, die bei 29° schmelzen. Lässt man die Schwefelsäure länger auf das Keton einwirken, so bilden sich viel unlösliche Zersetzungsproducte, Polymere oder schwefelhaltige Verbindungen. Aus 5 g Keton erhält man 3.5 g des Condensationsproductes der Formel $C_{16}H_{14}O$, also 76 pCt.

Ber. C 86.5, H 6.3.

Gef. » 86.5, » 6.3.

Die Verbindung reagirt weder mit Phenylhydrazin noch den anderen Ketonreagentien. Erwähnt sei noch, dass der Siedepunkt auffallender Weise höher liegt als der des Ketons, eine Eigenthümlichkeit, die bisher bei Cumaroncondensationen aus Phenoxyketonen nicht beobachtet worden ist.

Rostock, October 1902.

588. R. Stoermer und P. Atenstädt: Einwirkung von Phenoxyacetylchlorid auf Benzol und Benzolderivate.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. October 1902.)

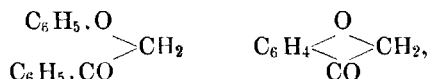
Das Phenoxyessigsäurechlorid, das zuerst von Michael¹⁾ und dann bequemer von Vandevelde²⁾ dargestellt worden ist, ist auch von Letzterem zur Einwirkung auf Benzol³⁾ gebracht worden, doch hat er das dabei entstehende Phenoxyacetophenon oder den Benzoylcarbinolphenyläther offenbar nur in sehr geringer Menge und nicht

¹⁾ Diese Berichte 20, R. 100 [1887]. ²⁾ Chem. Centralblatt 1898, I, 9-8.

³⁾ Chem. Centralblatt 1899, II, 91.

stofflösung, noch besser bei Gegenwart von Benzol. Das Auftreten dieser Verbindung, die in einer Ausbeute bis zu 15 pCt. entsteht, ist Vandavelde offenbar ganz entgangen. In ganz analoger Weise konnten wir auch aus α -Phenoxypropionsäurechlorid 1-Methylcumaranon darstellen. Diese intramolekularen Salzsäure-Abspaltungen haben ein Analogon in den Synthesen des Hydrindons, Ketotetrahydronaphtalins etc. von St. Kipping¹⁾ aus Hydrozimmtsäurechlorid und Phenylbuttersäurechlorid.

Im Gegensatz zu den obigen Phenoxyacetophenonen sei erwähnt, dass die Methylengruppe des Cumaranons, das in seiner Constitution den genannten Ketonen sehr ähnlich ist:



wie bekannt, überaus reactionsfähig ist.

Versuche, von anderen Derivaten der Phenoxyessigsäure, speciell vom Thioamid²⁾ und vom Anilid zum Cumaranon oder zum Anilidocumaron zu gelangen, verliefen ergebnisslos.

Einwirkung von Phenoxyacetylchlorid auf Benzol.

Die Einwirkung des Säurechlorides³⁾ haben wir nach der Modification des Friedel-Crafts'schen Verfahrens von Verley⁴⁾ vor sich gehen lassen, indem wir 50 g des Chlorides zu 75 g Benzol, die mit 40 g Aluminiumchlorid versetzt waren, hinzutropfen liessen, wobei unter guter Kühlung die sich entwickelnde Salzsäure stets durch Evacuiren entfernt wurde. Die ziemlich stürmisch verlaufende Reaction wurde so geregelt, dass die Temperatur im Innern des Gefässes nie über 15° stieg. Nachdem das Aluminiumchlorid möglichst vollständig in Lösung gegangen war, wurde die Masse in mit Eisstücken gekühltes Wasser eingetragen, mit etwas Salzsäure versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei ging zunächst Benzol über, und dann begannen sich im Kühler und in der Vorlage weisse Krystalle von Cumaranon abzusetzen, die an ihrem Schmp. 101° und der bekannten Reaction mit Fehling'scher Lösung erkannt wurden. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis diese Reaction in dem überdestillirten Wasser ausblieb. Nach dem Ausäthern des mit Kochsalz gesättigten Destillates wurden 7.5 g reines Cumaranon erhalten.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 65, 480 [1894]; Proc. Chem. Soc. 1898/99, No. 202, 4.

²⁾ Vergl. D. R.-P. Kl. 12, No. 113980.

³⁾ Bei der Darstellung des Chlorides vermeidet man am besten starke Erwärmung und reinigt es durch Destillation im Vacuum. Ausbeute bis 80 pCt. Sdp. 168–170° bei 60 mm Druck.

⁴⁾ Bull. soc. chim. [3] 17, 906.

$C_8H_6O_2$. Ber. C 71.6, H 4.5.
Gef. » 71.4, » 4.7.

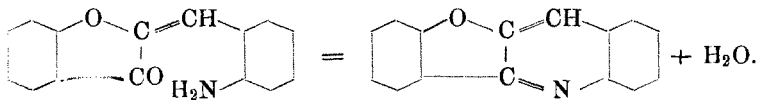
Die Ausbeuten sind abhängig von der Dauer der Einwirkung und der Güte des Aluminiumchlorides.

Lässt man 30 g Phenoxyessigsäurechlorid auf 24 g Aluminiumchlorid einwirken, das mit soviel reinem Schwefelkohlenstoff versetzt ist, dass ein dünner Brei entsteht, so erhält man unter den vorher beschriebenen Verbindungen gleichfalls reines Cumaranon, doch nicht in so guter Ausbeute wie in Benzol-Lösung.

Es seien an dieser Stelle kurz einige Versuche erwähnt, die mit Cumaranon angestellt wurden, um zu neuen Ringsystemen zu gelangen, in denen sauerstoffhaltige Ringe neben stickstoffhaltigen vorhanden wären. Wir condensirten deshalb Cumaranon mit *o*-Nitrobenzaldehyd mittels concentrirter Salzsäure¹⁾ zu *o*-Nitrobenzalcumaranon, das in orangegelben, fein verfilzten Nadeln vom Schmp. 195—196° leicht erhalten wurde. Löslich in Aether und heissem Alkohol.

$C_{15}H_9O_4N$. Ber. C 67.4, H 3.4, N 5.2.
Gef. » 67.6, » 3.4, » 5.4.

Hieraus sollte nach der Reduction unter Wasseraustritt folgendes Ringsystem entstehen:



Es gelang uns indessen weder auf diese Weise durch Condensation mit alkalischen und sauren Reductions- und Condensations-Mitteln, noch aus *o*-Amidobenzaldehyd und Cumaranon zu dem gewünschten Körper zu gelangen.

Phenoxy-acetophenon, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Das im Destillationskolben bei obiger Wasserdampfdestillation verbleibende braungelbe Oel wurde der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Die Fraction 205—215° liess sich, da sie von selbst nicht sofort erstarrte, nach dem Impfen mit einigen Kryställchen reinen Phenoxyacetophenons nach mehrtägigem Stehen krystallinisch erhalten. Die Krystalle schmolzen nach dem Abpressen auf Thon und Waschen mit Alkohol bei 72°, waren also reines Keton.

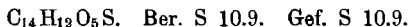
Alle Versuche, das Phenoxyacetophenon durch Wasserabspaltung in Phenylcumaron überzuführen, verliefen ergebnisslos. Es wurden verwendet: Chlorzink, Chlorzink-Eisessig, Phosphorpentoxyd, schmelzende

¹⁾ Vergl. R. Stoermer und F. Bartsch, diese Berichte 33, 3175 [1900].

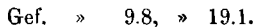
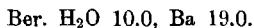
Oxalsäure, fein vertheilt, metallisches Natrium¹⁾, concentrirte Schwefelsäure. Auch beim Durchleiten durch glühende Röhren wurde das Keton unverändert zurückerhalten.

Die Versuche, das Keton mit *o*- und *p*-Oxybenzaldehyd zu condensiren, verliefen gleichfalls trotz Anwendung verschiedener Condensationsmittel ohne Ergebniss. Es wurden wohl rothbraune Lösungen mit Natriumäthylat erhalten, aus denen aber nur geringe Mengen vollständig verschmierter, alkalilöslicher Substanzen hervorgingen. Mit Benzaldehyd konnten, auch nach neueren Versuchen des Hrn. Wehl, keine krystallinischen oder charakterisirbaren Producte gewonnen werden.

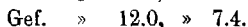
Beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure entsteht leicht eine Sulfosäure, die beim Eingiessen in wenig Wasser nach einigem Stehen sich krystallinisch abscheidet. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet sie weisse Krystalle vom Schmp. 165°.



Das Baryumsalz, $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{S})_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, wie üblich dargestellt, bildet kleine, weisse Nadeln; ziemlich löslich in Wasser.



Das Natriumsalz bildet kleine, weisse Schuppen.



Bei der Oxydation der Sulfosäure mit Permanganat ergab sich Benzoesäure. Der Sulforest war somit in den Phenoxyrest eingetreten.

In der Hoffnung, dass die Condensation der homologen Phenoxyacetophenone besser gelingen würde, haben wir nach dem oben beschriebenen Verfahren noch dargestellt, und zwar mit steigend besserer Ausbeute an Keton und abnehmender an Cumaranon:

Tolyl-phenoxy-methyl-keton²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}.\overset{(4)}{\text{CH}_2}.\overset{(1)}{\text{CO}}.\text{C}_6\text{H}_4.\overset{(1)}{\text{CH}_3}$. Erstarrt sofort bei der Vacuumdestillation krystallinisch. Sdp. 210—215° bei 12 mm Druck. Schmp. 73°, weisse Nadeln. Oxim spiessige Nadeln, Schmp. 96°. Sulfosäure, Schmp. 167°.

m-Xylyl-phenoxy-methyl-keton, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}.\overset{(4)}{\text{CH}_2}.\overset{(1.3)}{\text{CO}}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$. Sdp. 256—258° bei 60 mm Druck, Schmp. 65°, lange, weisse Nadeln, Oxim weisse, büschelförmige Nadeln, Schmp. 122—123°; Sulfo-

¹⁾ Eine Einwirkung des Natriums fand wohl statt, doch ging beim Destilliren mit Wasserdämpfen nichts über.

²⁾ Dieses und die folgenden Ketone sind dargestellt von Hrn. Dr. Atenstädt, sowie nebst Derivaten und Analysen genauer beschrieben in dessen Dissertation, Rostock 1902.

säure, Schmp. 138°. Das Keton giebt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, seine Sulfosäure bei der Oxydation mit Permanganat *m*-Xylylsäure vom Schmp. 126°.

Anisyl-phenoxy-methyl-¹keton, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4(OCH_3)$.⁴
Sdp. 230—233° bei 20 mm Druck, Schmp. 67°, farblose Krystalle.
Oxim weisse Nadeln, Schmp. 105°. Giebt bei der Oxydation Anisäure vom Schmp. 184°.

Phenethyl-phenoxy-methyl-¹keton, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4(OC_2H_5)$. Sdp. 245—248° bei 25 mm Druck, Schmp. 102°, weisse Nadeln. Oxim Schmp. 116°, spiessige Nadeln.

Dimethylresorcyloxy-methyl-¹keton, $C_6H_3O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$.^{1,3} Sdp. 260—264° bei 18 mm Druck, Schmp. 118.5°, farblose Drusen.

α -Phenoxy-propionsäurechlorid, $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot Cl$, haben wir aus trockner Phenoxypropionsäure und Phosphorpentachlorid als eine unter 10 mm Druck bei 115—117° siedende, farblose Flüssigkeit von äusserst unangenehmem Geruch erhalten.

$C_9H_9O_2Cl$. Ber. Cl 19.2. Gef. Cl 19.4.

Bringt man 20 g dieses Chlorides mit 30 g Benzol und 18 g Aluminiumchlorid in oben beschriebener Weise in Reaction, so geht bei der Wasserdampfdestillation nach dem Benzol ein gelbliches Oel über (2—3 g), das unter 40 mm Druck bei 163—165° siedet und das

1-Methyl-cumaranon, $C_6H_4 < \overset{O}{\parallel} CO > CH \cdot CH_3$,

darstellt.

$C_9H_8O_2$. Ber. C 72.9, H 5.4.
Gef. » 72.6, » 5.8.

Es ist ein hellgelbes, bewegliches Oel, besitzt einen an Akazien erinnernden Geruch und reducirt Fehling's und ammoniakalische Silber-Lösung, ohne die charakteristische Färbung, die das Cumaranon zeigt. Versuche, von dieser Verbindung ein Oxim oder Hydrazon darzustellen, misslangen.

Rostock, October 1902.