

656. K. Auwers: Ueber Darstellung und Verseifung von Phenoläthern nach der Gattermann'schen Methode.

(Eingegangen am 9. November 1903.)

Seitdem Gattermann¹⁾ gezeigt hat, dass die Phenoläther ähnlich wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe für die verschiedenen Formen der Friedel-Crafts'schen Reactionen verwendbar sind, so z. B. mit Säurechloriden Ketone liefern, und seitdem der gleiche Forscher²⁾ weiter gefunden hat, dass sich Phenoläther durch wasserfreies Aluminiumchlorid verseifen lassen, sind auf dem durch diese Beobachtungen gewiesenen, bequemen Wege von verschiedensten Seiten zahlreiche aromatische Oxyketone dargestellt worden. Als Regel gilt bei diesen Reactionen, dass bei freier Parastellung der Säurerest an dieser Stelle in das Molekül des Phenoläthers eintritt, bei besetzter dagegen in Orthostellung, und dass bei der Verseifung des Aethers das zugehörige Phenol gebildet wird. Da von diesen Regeln meines Wissens Ausnahmen nicht bekannt sind³⁾, pflegt man die Constitution der nach diesen Methoden gewonnenen Phenole oder Oxyketone für eindeutig bestimmt anzunehmen und von einem besonderen Beweis für sie abzusehen.

Gelegentlich der in der vorhergehenden Notiz erwähnten Arbeit habe ich jedoch die Erfahrung gemacht, dass dies nicht in allen Fällen berechtigt ist. Ausser den dort kurz beschriebenen Phenolen wurde auch durch Einwirkung von *p*-Nitrobenzoylchlorid auf Phenetol der Aethyläther des 4'-Nitro-4-oxy-benzophenons und aus ihm durch Verseifung das freie Phenol dargestellt. Es fiel auf, dass beide Körper den gleichen Schmelzpunkt, rund 112°, besaßen, während im allgemeinen die Aether der Phenole erheblich tiefer schmelzen als die Stammsubstanzen; doch wurde damals auf die Erscheinung kein Werth gelegt, da eine ganze Anzahl von Phenolen bekannt ist, deren Aether gleich hoch oder höher schmelzen als sie selbst.

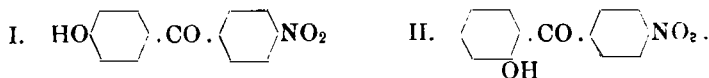
Bei Abfassung der vorstehenden Notiz hielt ich es indessen für angebracht, mich trotzdem über die Constitution des fraglichen Phenols zu vergewissern, und dabei stellte sich heraus, dass es wider Er-

¹⁾ Diese Berichte 22, 1129 [1889]; 23, 1199 [1890]. In einem speciellen Fall war dies bereits früher von Leuckart und Schmidt (diese Berichte 18, 2338 [1885]) beobachtet worden.

²⁾ Diese Berichte 25, 3531 [1892].

³⁾ Gelegentliche Beobachtungen von Leuckart und Schmidt (a. a. O.), die auf eine in untergeordnetem Maasse stattfindende Bildung von Orthodervaten hindeuten, sind nicht weiter geprüft und verfolgt worden.

warten nicht das erwartete Paraderivat (I), sondern die isomere Ortho-
verbindung (II) ist:



Der Beweis hierfür ist durch die weiter unten mitgetheilten ex-
perimentellen Daten erbracht worden, die keiner weiteren Erläuterung
bedürfen.

Hr. F. H. Betteridge, der die Verbindung zuerst erhalten hat,
bekam sie sowohl direct als Nebenproduct bei der Condensation von
p-Nitrobenzoylchlorid mit Phenetol in Schwefelkohlenstofflösung bei
Gegenwart von Aluminiumchlorid, als auch durch Verseifung des als
Hauptproduct entstandenen Aethers durch Aluminiumchlorid. Das
Auftreten eines isomeren Nitrooxybenzophenons wurde von ihm nicht
beobachtet. Zahlreiche Versuche, die ich neuerdings gemeinsam mit
Hrn. Dr. K. Müller angestellt habe, führten dagegen zu einem we-
sentlich anderen Ergebnis.

Bestätigt fanden wir die Betteridge'schen Angaben, so weit sie
sich auf den Verlauf der ursprünglichen Condensation beziehen. Fügt
man nämlich zu einer Lösung äquimolekularer Mengen von Phenetol
und *p*-Nitrobenzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff das 1—2-fache der
angewandten Menge Phenetol an Aluminiumchlorid hinzu und verarbeitet
das Gemisch in üblicher Weise, so erhält man in guter Ausbeute eine
alkaliunlösliche Verbindung vom Schmp. 112°, die das normale Re-
actionsproduct, d. h. der Aethyläther des 4'-Nitro-4-oxy-benzophenons
von der Formel I ist. Daneben bildet sich regelmässig eine alkali-
lösliche Substanz, deren Menge etwa den zehnten Theil des Haupt-
products, mitunter auch mehr, zu betragen pflegt. Auch dieser Kör-
per schmilzt bei 112°, genauer bei 111—112°, und ist, wie bemerkt,
nicht das zugehörige Phenol, sondern das 4'-Nitro-2-oxy-benzophenon.

Vergeblich haben wir uns dagegen bemüht, nach den Angaben
von Betteridge das gleiche Phenol durch Verseifung des fertig ge-
bildeten Aethers vom Schmp. 112° zu gewinnen; wir erhielten vielmehr
stets ein Phenol, das nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 190—
192° schmolz und sich als das dem Aether entsprechende 4'-Nitro-4-
oxy-benzophenon erwies. In der Annahme, dass der verschiedene Ver-
lauf der Reaction vielleicht durch die Beschaffenheit des angewandten
Aluminiumchlorids bedingt sei, haben wir die Versuche theils mit
frisch dargestelltem Chlorid durchgeführt, theils mit solchem, das
längere Zeit gelegen hatte, doch war kein Unterschied zu bemerken.
Auch das Mengenverhältniss wurde mehrfach geändert; ferner die
Verseifung bald mit, bald ohne Schwefelkohlenstoff, im letzteren Falle

bei verschieden hohen Temperaturen ausgeführt, aber niemals konnten aus den Reactionsproducten nennenswerthe Mengen des 4'-Nitro-2-oxybenzophenons isolirt werden. Nur das Verhältniss zwischen verseiftem und nicht verseiftem Antheil hing von den Versuchsbedingungen ab; auch nahm bei höherer Temperatur und mit wachsendem Ueberschuss von Aluminiumchlorid die Menge der durch weitere Spaltung gebildeten *p*-Nitrobenzoësäure zu.

Damit soll keineswegs gesagt sein, dass die Angaben des Hrn. Betteridge unrichtig sind. Die Thatsache, dass er aus einem bei 112° schmelzenden Aether seiner Zeit durch Verseifung mit Aluminiumchlorid ein Phenol vom gleichen Schmelzpunkt erhalten hat, ist kaum zu bezweifeln, wenn auch nicht angegeben werden kann, welche besonderen Versuchsbedingungen damals diesen eigenthümlichen Reactionsverlauf bedingt haben.

Bemerkenswerth ist noch folgender Umstand. Condensirt man *p*-Nitrobenzoylchlorid nicht mit Phenetol, sondern mit Anisol, so entsteht neben dem Hauptproduct, dem Methyläther des 4'-Nitro-4-oxybenzophenons, auch ein wenig alkalilösliche Substanz. Diese ist aber in diesem Falle nicht die Orthoverbindung vom Schmp. 112°, sondern *p*-Nitrobenzoësäure, gemischt mit etwas von dem normalen Verseifungsproduct, dem bei 190–192° schmelzenden 4'-Nitro-4-oxybenzophenon. Der Versuch ist mehrfach unter verschiedenen Bedingungen mit dem gleichen Erfolge wiederholt worden; Anisol und Phenetol, bezw. der Methyl- und der Aethyl-Aether des primären Condensationsproductes, zeigen also in dieser Hinsicht eine unerwartete Verschiedenheit.

Wie die Bildung der Orthoverbindung zu Stande kommt, lässt sich zur Zeit nicht mit Bestimmtheit sagen. Die Entstehung des Phenols bei dem Betteridge'schen Versuch würde ja nur durch eine molekulare Umlagerung zu erklären sein, die man wohl als eine Wanderung des Restes $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}$. von der Para- in die Ortho-Stellung zum Hydroxyl aufzufassen haben würde. Aber für die Möglichkeit dieser Reaction fehlt, wie gesagt, die Bestätigung.

Das sicher nachgewiesene Auftreten der Orthoverbindung bei der ursprünglichen Condensation beruht dagegen meines Erachtens vermuthlich darauf, dass das Säurechlorid nicht ausschliesslich in Parastellung zur Aethoxylgruppe, sondern in untergeordnetem Maasse auch in die Orthostellung eingreift, und von den beiden neben einander entstandenen Aethern das Orthoderivat leichter verseifbar ist. Ich möchte wenigstens diese Erklärung für die wahrscheinlichste halten, so lange nicht die directe Isomerisation eines Oxyketons unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid mit grösserer Sicherheit nachgewiesen ist.

Auf jeden Fall ist der Nachweis, dass bei der Gattermannschen Methode der Darstellung von Oxyketonen mitunter, wenn auch anscheinend nur selten, ein abnormer Reactionsverlauf eintreten kann, von praktischem Interesse, denn man wird nicht mehr unter allen Umständen von der Constitution der Reactionsproducte sicher überzeugt sein dürfen, vielmehr, wenn Anlass zu irgendwelchem Zweifel vorliegt, eine besondere Prüfung veranstalten müssen.

Condensation von *p*-Nitrobenzoylchlorid und Phenetol.

Aus der grossen Zahl von Versuchen, die zum Studium dieser Reaction angestellt worden sind, möge folgende Reihe mitgetheilt werden.

Je 20 g *p*-Nitrobenzoylchlorid und 13.2 g Phenetol wurden in etwa 150 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und beim ersten Versuch mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt, beim zweiten mit 20 g, beim dritten mit 40 g, beim vierten endlich mit 60 g. Die Gemische blieben zunächst bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die Hauptreaction vorüber war; dann wurde bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung gelinde erwärmt, darauf der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, der Kolbeninhalt vorsichtig mit Wasser und etwas Salz-äure versetzt und schliesslich mehrfach mit Aether ausgezogen. Aus den vereinigten ätherischen Extracten entfernte man durch wiederholtes Durchschütteln mit verdünnter Natronlauge die gebildeten Phenole und eventuell vorhandene Säure; nach dem Eindunsten des Aethers hinterblieb dann der Aether, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt wurde.

Zur Trennung der alkalilöslichen Producte von einander fällte man sie aus der alkalischen Lösung durch Säure aus und verrieb den Niederschlag mehrfach mit kalter, verdünnter Sodalösung. Das *p*-Nitrooxybenzophenon ist nämlich in verdünnter Soda verhältnissmässig leicht löslich, während die isomere Paraortho-Verbindung in der Kälte nur spurenweise aufgenommen wird; auf diesem Wege gelingt die Trennung beider Isomeren viel leichter und glatter als durch fractionirte Krystallisation. *p*-Nitrobenzoësäure, die dem sodalöslichen Phenol noch anhaften kann, wird entfernt, indem man das Gemisch mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat einige Zeit digerirt.

Der alkaliumlösliche Theil der Reactionsproducte bestand bei allen vier Versuchen aus dem Aethyläther des 4'-Nitro-4-oxybenzophenons, der nach einmaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmp. 112° besass.

0.1644 g Sbst.: 0.3992 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₄N. Ber. C 66.42, H 4.80.

Gef. » 66.22, » 4.52.

Der Körper bildet feine, lange, seidenglänzende, gelbliche Nadeln und ist in den meisten organischen Mitteln leicht oder ziemlich leicht löslich, schwerer in Ligroin und Petroläther.

An alkalilöslichen Producten fand sich beim ersten Versuch lediglich *p*-Nitrobenzoesäure, die durch den Schmp. 238°, Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse identificirt wurde. Die bei diesem Versuch angewandte Menge Aluminiumchlorid hatte nicht ausgereicht, um die ganze Masse des Säurechlorids mit dem Phenetol zu condensiren, und so war der unverbrauchte Theil in die Säure zurückverwandelt worden.

Bei dem zweiten und dritten Versuch erwies sich das Alkalilösliche als fast reines 4'-Nitro-2-oxy-benzophenon; nur Spuren von Nitrobenzoesäure waren beigemischt; *p,p*-Nitrooxybenzophenon konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden.

Das 4'-Nitro-2-oxy-benzophenon krystallisirt in feinen, gelben Prismen und schmilzt bei 111–113°. In heissem Alkohol, Aether und Eisessig ist es leicht löslich, weniger in Benzol und Ligroin. Von Sodälösung wird es in der Kälte kaum aufgenommen.

0.1312 g Sbst.: 0.3084 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.1721 g Sbst.: 8.9 ccm N (23°, 762 mm).

C₁₃H₉O₄N. Ber. C 64.19, H 3.70, N 5.76.

Gef. » 64.10, » 3.77, » 5.85.

Bei dem letzten Versuche war die Menge des eben beschriebenen Oxyketons geringer; neben ihm konnten aus dem alkalischen Auszuge das isomere *p,p*-Derivat und *p*-Nitrobenzoesäure isolirt werden. Der grosse Ueberschuss von Aluminiumchlorid hatte also offenbar einen Theil des Aethers vom Schmp. 112° verseift und gleichzeitig eine gewisse Menge des gebildeten 4'-Nitro-2-oxy-benzophenons unter Bildung von *p*-Nitrobenzoesäure gespalten.

Wie die *p,o*-Verbindung bildet auch das 4'-Nitro-4-oxy-benzophenon feine, schwach gelbe Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig lösen, sehr wenig oder garnicht in Ligroin und Petroläther. Von kalter, verdünnter Soda wird die Substanz leicht gelöst.

Trotz vielfach wiederholter Umkrystallisation aus Eisessig oder Alkohol besass die Substanz keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern begann bereits bei etwa 182° zu erweichen, um dann regelmässig zwischen 190° und 192° zusammenzuschmelzen. Auch wenn das Phenol aus seinem völlig scharf schmelzenden Acetat durch Verseifung zurückgewonnen war, zeigte es dasselbe Verhalten. Uebrigens findet

man diese Art zu schmelzen, auch vielfach bei anderen unzweifelhaft einheitlichen Oxybenzophenonen.

0.1685 g Sbst.: 8.5 ccm N (23°, 766 mm).

$C_{13}H_9O_4N$. Ber. N 5.76. Gef. N 5.73.

Die durch Kochen des Phenols mit Essigsäureanhydrid gewonnene Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 131°; in der Kälte ist sie in Eisessig und Alkohol mässig löslich, in Aether sehr schwer; von Ligroin und Petroläther wird sie auch in der Wärme nur sehr wenig aufgenommen.

0.2534 g Sbst.: 11.2 ccm N (25°, 752 mm).

$C_{15}H_{11}O_5N$. Ber. N 4.91. Gef. N 4.88.

Verseifung des 4'-Nitro-4-äthoxybenzophenons.

Löst man den Aether vom Schmp. 112° in etwa der fünffachen Menge Schwefelkohlenstoff, fügt Aluminiumchlorid hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade zum Sieden, so wird der Aether allmählich verseift. Aus dem alkalischen Extract des Reactionsgemisches konnten wir bei unseren Versuchen stets nur das eben beschriebene *p,p*-Nitrooxybenzophenon vom Schmp. 190°—192° isoliren, gleichgültig, ob frisch dargestelltes oder altes Aluminiumchlorid verwendet wurde. Auch die Menge des Chlorids beeinflusste lediglich die Geschwindigkeit, nicht den Verlauf der Reaction. Die Einzelheiten dieser Versuche brauchen daher nicht wiedergegeben werden.

Lässt man den Schwefelkohlenstoff weg, und erhitzt das trockne Gemisch von Aether und Aluminiumchlorid auf 100°, so ist das Ergebniss das gleiche, nur verläuft die Verseifung rascher. Noch glatter geht der Process bei 120° vor sich; steigert man die Temperatur jedoch noch höher, etwa auf 150°, so wird neben dem Oxyketon mehr und mehr *p*-Nitrobenzoesäure gebildet. Auch bei diesen Versuchen konnte in keinem Falle das isomere *p,o*-Keton vom Schmp. 111—113° in irgendwie beachtenswerther Menge nachgewiesen werden.

Condensation von *p*-Nitrobenzoylchlorid und Anisol.

Die Versuche wurden in derselben Weise durchgeführt wie die mit Phenetol, und es kam bald altes, bald frisches Aluminiumchlorid in wechselnden Mengen zur Anwendung. Trotz eifrigen Suchens konnte in den alkalilöslichen Antheilen des Reactionsproductes niemals das niedrig schmelzende, in kalter Soda unlösliche Oxyketon aufgefunden werden, vielmehr bestand das Alkalilösliche regelmässig aus Gemischen von *p*-Nitrobenzoesäure und wenig Keton vom Schmp. 190—192°. Die Menge der alkalilöslichen Producte war stets erheblich geringer als bei den entsprechenden Versuchen mit Phenetol.

Das Hauptproduct der Reaction, das in jedem Falle in guter Ausbeute gewonnen wurde, war der Methyläther des 4-Nitro-4-oxybenzophenons. Aus Alkohol oder Eisessig scheidet sich die Verbindung in spitzen, weissen Nadelchen vom Schmp. 121° aus, die sich in Alkohol, Eisessig und Aether mässig leicht lösen, schwer in Ligroin und Petroläther.

0.2110 g Sbst.: 10.1 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{14}H_{11}O_4N$. Ber. N 5.45. Gef. N 5.33.

Die Verseifung des Körpers wurde unter denselben wechselnden Bedingungen vorgenommen, wie sie oben für das Aethylderivat angegeben worden sind. Die Versuche verliefen in der gleichen Weise, d. h. es entstand, abgesehen von *p*-Nitrobenzoësäure, die bei hohen Temperaturen auftrat, nur das normale Verseifungsproduct vom Schmelzpunkt 190—192°. Zu bemerken war nur, dass die Verseifung erheblich schwieriger eintrat als bei dem homologen Aether.

Constitution der Oxyketone vom Schmp. 190—192° und 111—113°.

Dass das hochschmelzende Keton das zu den Aethern vom Schmp. 120—121° und 112° gehörige Phenol ist, ergab sich daraus, dass bei der Methylierung mit Jodmethyl und Alkali aus ihm der bei 120—121° schmelzende Aether zurückgewonnen wurde. Beide Präparate stimmten in ihren Eigenschaften vollkommen überein, und ein Gemisch von ihnen schmolz bei derselben Temperatur.

Um die Constitution des Ketons einwandfrei festzustellen, schien es am einfachsten, es in das entsprechende Dioxyketon überzuführen, da die sechs theoretisch möglichen, symmetrischen Dioxybenzophenone sämmtlich bekannt sind¹⁾. Zu dem Zwecke wurde das Nitroketon zunächst mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Siedehitze reducirt, und darauf das nach dem Ausfällen des Zinns beim Eindampfen erhaltene salzsaure Salz der Base in schwefelsaurer Lösung im strömenden Wasserdampf gleichzeitig diazotirt und verkocht. Auf diese Weise bildete sich nur wenig Harz, und aus dem klaren Filtrat schied sich beim Erkalten das entstandene Dioxyketon in krystallinischer Form aus. Das Rohproduct erweichte bei 204° und war bei 210° völlig geschmolzen; nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle lag der Schmelzpunkt bei 208—210° und blieb dort constant. Da nach den Untersuchungen von Staedel und Anderen das *p,p*-Dioxybenzophenon bei 210° schmilzt, alle Isomeren dagegen niedriger schmelzen, so lag die erwartete Verbindung vor.

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 283, 180 [1894].

Zum directen Vergleich wurde der Körper nach der Methode von Staedel¹⁾ durch Oxydation des Dibenzoyl-*p,p*-Dioxydiphenylmethans und Verseifung des entstandenen Dibenzoats des *p,p*-Dioxybenzophenons dargestellt. Das so erhaltene Präparat stimmte mit dem auf anderem Wege gewonnenen durchaus überein; im besonderen schmolz es, für sich und mit dem anderen gemischt, gleichfalls bei 208—210°.

Ergänzt wurde dieser Constitutionsbeweis durch die analoge Umwandlung des oben beschriebenen Methyläthers vom Schmp. 121—122° in ein Derivat des *p,p*-Dioxybenzophenons. Der Aether wurde wie das freie Phenol mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt und das entstandene salzsaure Salz nach der oben angegebenen Staedel'schen Methode diazotirt und verkocht. Es wurde so der Monomethyläther des *p,p*-Dioxybenzophenons erhalten, der aus heissem Wasser oder Toluol in schönen, glänzenden Nadeln krystallisirte, constant bei 151—152° schmolz und in Aceton, Methyl- und Aethyl-Alkohol leicht löslich war, schwerer in heissem Wasser, Benzol, Toluol und Chloroform, kaum löslich in Ligroin.

0.1310 g Sbst.: 0.3524 g CO₂. 0.0641 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₃. Ber. C 73.69, H 5.26.

Gef. » 73.35, » 5.47.

Durch weitere Methylierung im Rohr wurde der Körper in den bereits von Böslers²⁾ dargestellten Dimethyläther dieses Ketons übergeführt. Das Methylierungsproduct bildete glänzende Tafeln und flache Prismen, aus Alkohol, schmolz in Uebereinstimmung mit Böslers' Angaben constant bei 143—144° und wurde überdies durch directen Vergleich mit einem Präparat, das durch Einwirkung von Phosgen auf Anisol dargestellt worden war, identificirt.

Durch diese Versuche ist zur Genüge erwiesen, dass das Oxyketon vom Schmp. 190—192° und die beiden beschriebenen Aether der *p,p*-Reihe angehören.

Ganz analog wurde die Constitution des bei 111—113° schmelzenden Oxyketons festgestellt. Zunächst ergab sich bei der Methylierung dieses Phenols, dass aus ihm nicht der ursprüngliche Methyläther vom Schmp. 121—122° zurückgebildet wurde, sondern ein isomerer Aether entstand, der bei 117—119° schmolz. Ein Gemisch beider Substanzen verflüssigte sich schon unter 100°.

Aus Aethylalkohol oder Ligroin erhält man diesen Methyläther des 4'-Nitro-2-oxy-benzophenons in glänzenden, flachen Prismen und Plättchen; in kaltem Alkohol und Aether ist er wenig löslich, leicht in heissem Alkohol und Eisessig, mässig in heissem Ligroin, fast unlöslich in Petroläther.

¹⁾ Ann. d. Chem. 194, 334 [1878]. ²⁾ Diese Berichte 14, 328 [1881].

0.1488 g Sbst.: 7.3 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{14}H_{11}O_4N$. Ber. N 5.45. Gef. N 5.43.

Darauf wurde das Nitrooxybenzophenon vom Schmp. 111—113° in der mehrfach angegebenen Weise reducirt, diazotirt und verkocht. Aus der von geringen Mengen Harz abfiltrirten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten gelblich gefärbte Nadelchen ab, die roh bei 140—141°, nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Thierkohle constant bei 144° schmolzen.

Schon dieser Schmelzpunkt bewies, dass das *symm.-o,p*-Dioxybenzophenon entstanden war, für das Michael¹⁾ den Schmelzpunkt bei 143—144°, Staedel²⁾ bei 142° gefunden hat. Es wurde jedoch auch in diesem Falle zum directen Vergleich ein Präparat des Körpers dargestellt, und zwar auf dem von Michael (a. a. O.) angegebenen Wege durch Erhitzen eines Gemisches von Phenol, Salicylsäure und Zinntetrachlorid auf 115—120°. Die Vergleichung erwies die Identität beider Präparate, und damit war das niedrig schmelzende Nitrooxyketon mit Sicherheit als ein Glied der *o,p*-Reihe erkannt.

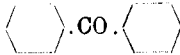
Kryoskopisches Verhalten der beiden Nitro-oxy-benzophenone.

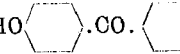
Da die in der vorhergehenden Notiz aufgeführten Oxyketone für kryoskopische Untersuchungen dargestellt worden waren, wurde auch das kryoskopische Verhalten der beiden isomeren Nitrooxybenzophenone geprüft. Nach dem für Phenole geltenden kryoskopischen Grundgesetz³⁾ war zu erwarten, dass in Lösungsmitteln wie Benzol, Naphtalin u. s. w. sich das hochschmelzende Keton als Phenol mit einem paraständigen negativen Substituenten abnorm verhalten würde, das niedrigschmelzende Isomere als orthosubstituirtes Phenol dagegen normal.

Die Bestimmungen wurden in Naphtalin ausgeführt. Wenn auch das Phenol vom Schmp. 190—192° wegen seiner geringen Löslichkeit nur in wenig concentrirten Lösungen untersucht werden konnte, so lassen die Bestimmungen doch thatsächlich eine ausgeprägte kryoskopische Anomalie erkennen, denn die für das Molekulargewicht gefundenen Werthe steigen mit zunehmender Concentration rasch an. Im Gegensatz dazu ist die Orthoverbindung entsprechend der Theorie normal, d. h. bei ihr findet nur ein langsames Wachsen der »kryoskopischen« Molekulargewichtswerthe statt.

¹⁾ Diese Berichte 14, 657 [1881]. ²⁾ Ann. d. Chem. 283, 177 [1894].

³⁾ Vergl. Zeitschr. für physikal. Chem. 18, 595 [1895]; 21, 337 [1896].

Lösungs- mittel g	Substanz g	Beobachtete Er- niedrigung	Mol 100 Sub- stanz auf 1 Gramm- Mol. Lö- sungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theor. Mol.-Gew. in pCt.
OH					
4-Nitro-2'-oxy-benzophenon,  = 243.					
15.0	0.3447	0.647	1.21	245	+ 0.9
15.0	0.6701	1.221	2.35	252	+ 3.9
15.0	1.0248	1.847	3.60	255	+ 5.1

4-Nitro-4'-oxy-benzophenon, HO  = 243.					
15.2	0.2477	0.441	0.86	255	+ 4.9
20.2	0.6568	0.769	1.71	292	+ 20.0

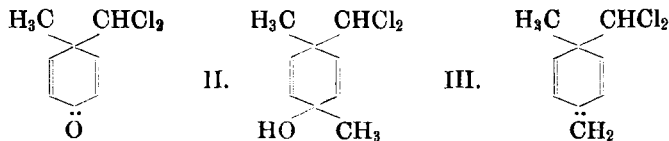
Herrn Dr. K. Müller sage ich für seine Mitarbeit besten Dank.
Greifswald, Chemisches Institut.

657. K. Auwers und G. Keil: Ueber cyclische Ketone aus Chloroform und Phenolen.

[4. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. November 1903.)

In unserer letzten Mittheilung ¹⁾ berichteten wir über die Umwandlung des Ketons I in den Alkohol II und dessen weitere Schicksale.



Dieser Alkohol erwies sich nämlich als eine wenig beständige Verbindung, die leicht unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in ein Chlorid von der empirischen Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ übergeht. Die Eigenschaften des Chlorids liessen vermuthen, dass es ein echtes Benzolderivat sei, dass also bei seiner Entstehung aus dem Alkohol nicht nur Wasser abgespalten, sondern gleichzeitig eine molekulare Umlagerung der vermuthlich primär entstandenen Methylenverbindung III eingetreten sei. Darnach kamen für den Körper, der sich glatt

¹⁾ Diese Berichte 36, 1861 [1903].