

handlung mit Aether etc. schmolz, ebenso wie das Rohprodukt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 168—175°, gewöhnlich gegen 170° unter Zersetzung, die sich durch Dunkelwerden des Productes und beginnende Gasentwicklung zu erkennen gab.

Die Analyse des Rohproductes (I), sowie die des extrahirten Pulvers (II) ergab stimmende Werthe.

$C_{10}H_6NOCl$. Ber. 18.5. Gef. I. 19.1, II. 18.9.

Dieses Chinaldinsäurechlorid gab nahezu quantitative Ausbeute an reinem Methylester vom Schmp. 78°. 1.8 g Chlorid wurden kurze Zeit mit überschüssigem Methylalkohol gekocht, nach dem Erkalten mit sehr verdünnter Sodalösung übersättigt und mit Chloroform erschöpfend ausgeschüttelt. Letzteres hinterliess nach dem Abdestilliren 1.5 g reinen Ester, der zudem mit den Chloroformdämpfen etwas flüchtig ist.

Aus diesem Ester wurde auch wieder das Amid (Schmp. 123°) erhalten¹⁾.

Somit konnte ich aus Chinaldinsäure ausschliesslich nur das von mir s. Zt. dargestellte Chlorid erhalten.

Ueber die Natur und über die Entstehungsbedingungen des Körpers von Besthorn und Ibele, welcher durchaus nicht die Eigenschaften eines Pyridin-(Chinolin-)Carbonsäurechlorids besitzt, und den ich nicht zu erhalten vermochte, vermag ich mir keine Meinung zu bilden.

Prag, Chem. Laboratorium der deutschen Universität.

436. Hermann Kipper: Ueber die Verwendung von Phenyläther bei der Friedel-Crafts'schen Reaction.

[Mitth. aus dem Techn.-chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 7. Juli 1905.)

Da der Diphenyläther durch das von Ullmann und Sponagel²⁾ angegebene Verfahren ein ausserordentlich leicht zugänglicher Körper geworden ist, so untersuchte ich auf Veranlassung des Hrn. Dr. F. Ullmann, wie sich derselbe bei der Friedel-Crafts'schen Reaction verhält.

Es lag nämlich die Wahrscheinlichkeit nahe, dass der Phenyläther mit Säurechloriden oder Säureanhydriden, unter der Einwirkung

¹⁾ Vor Kurzem hat auch Reissert, anscheinend ohne Kenntniss meiner Arbeit, dieses Chinaldinsäureamid beschrieben. Er fand den Schmp. 133°. Diese Berichte 38, 1611 [1905].

²⁾ Diese Berichte 38, 2211 [1905].

von Aluminiumchlorid, mit zwei Molekülen dieser Substanzen in Reaction tritt. Zahlreiche Versuche haben jedoch gezeigt, dass immer nur molekulare Mengen der Componenten sich mit einander verbinden. Der Phenyläther verhält sich also wie Anisol¹⁾.

Im Folgenden beschreibe ich die aus Phenyläther einerseits und Acetylchlorid, Bernsteinsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Phtalsäureanhydrid andererseits erhaltenen Ketone.

Experimenteller Theil.

p-Phenoxy-acetophenon, $C_6H_5.O.C_6H_4.CO.CH_3$.

Ein Gemisch von 1 Mol. (3 g) Phenyläther, $1\frac{1}{2}$ Mol. (2 g) Acetylchlorid wird langsam zu $1\frac{1}{2}$ Mol. (3.5 g) Aluminiumchlorid, das mit trockenem Schwefelkohlenstoff überdeckt ist, hinzugesetzt. Die Reaction beginnt schon in der Kälte, indem die Flüssigkeit zu sieden anfängt und eine lebhafte Salzsäureentwicklung stattfindet. Man mässigt die Reaction anfangs durch Abkühlen. Ist alles Acetylchlorid-Aether-Gemisch hinzugefügt, so lässt man eine Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und schliesslich erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwicklung nachlässt. Das Aluminiumchlorid geht in Lösung; es scheidet sich an den Wänden des Kolbens ein röthlicher, krystallinischer Niederschlag aus. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs schwach, dann intensiv roth. Nach dem Erkalten zersetzt man die Doppelverbindung mit Wasser, indem man den Kolben von aussen kühlt; setzt einige Tropfen Salzsäure hinzu und treibt den Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf über. Das rothe Reactionsproduct ist anfangs ölig und wird beim Stehen fest. Man reinigt es durch Destillation. Die Hauptmenge geht zwischen $318-325^\circ$ über. Das Destillat erstarrt beim Erkalten krystallinisch und schmilzt dann bei $42-44^\circ$ (corr.): aus verdünntem Alkohol bei 45° (corr.). Die Ausbeute betrug ca. 90 pCt. der theoretischen.

0.1059 g Sbst.: 0.3070 g CO_2 , 0.0541 g H_2O .

$C_{14}H_{12}O_2$. Ber. C 79.24. H 5.65.

Gef. » 79.06, » 5.71.

Das *p*-Phenoxyacetophenon ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether in der Kälte, in Ligroin, verdünntem Alkohol in der Hitze. Die schwefelsaure Lösung ist intensiv gelb gefärbt.

p-Phenoxy-*p'*-benzoylpropionsäure,



Auger fand²⁾, dass sich bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf überschüssiges Benzol, in Gegenwart von Aluminiumchlorid, zum grössten Theil Succinophenon bildet. Eine analoge Bildung von Phenoxysuccinophenon konnte bei der Verwendung von Phenyläther und

¹⁾ Diese Berichte 19, 2103 [1886]; Bl. 46, 204.

²⁾ Bl. 49, 346.

Bernsteinsäureanhydrid nicht constatirt werden. Im Gegentheil war das Reactionsproduct alkalilöslich und die Analyse zeigte, dass es aus reiner *p*-Phenoxy- β -benzoylpropionsäure bestand.

Ein Gemisch von 1.75 g Bernsteinsäureanhydrid und 2 g Diphenyläther wird langsam zu 2.5 g Aluminiumchlorid, das mit trockenem Schwefelkohlenstoff bedeckt ist, unter Schütteln und Kühlung gebracht. Man verfährt sonst wie beim ersten Versuch. Zur rothen Flüssigkeit setzt man vorsichtig Wasser zu und destillirt den Schwefelkohlenstoff ab. Es hinterbleibt ein flockiger, weisser Körper, der abgesaugt, gewaschen und in etwas Alkali gelöst wurde. Nur ein ganz unbedeutender Theil bleibt ungelöst: es wurde hiervon abfiltrirt und das Rohproduct mit Säure ausgefällt. Rohausbeute 2.9 g, 93 pCt. der theoretischen. Schmp. 116°. Die Säure wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält sie daraus in sehr schönen, farblosen, grossen, glänzenden Blättchen, die bei 117° (corr.) schmelzen.

0.1260 g Sbst.: 0.3289 g CO₂, 0.0639 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 71.11, H 5.2.

Gef. » 71.19, » 5.61.

Die reine *p*-Phenoxy- β -Benzoylpropionsäure ist leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol. In verdünntem Alkohol in der Hitze. Die schwefelsaure Lösung ist intensiv gelb gefärbt.

p-Phenoxybenzophenon, C₆H₅.O.C₆H₄.CO.C₆H₅.

1 Mol. (2 g) Diphenyläther, 1 Mol. (1³/₄ g) Benzoylchlorid werden langsam zu ca. 2¹/₂ Mol. (4 g) mit trockenem Schwefelkohlenstoff bedecktem Aluminiumchlorid gegeben. Auch hier muss anfangs gekühlt werden. Die Lösung färbt sich anfangs gelb, dann braun und schliesslich olivbraun. Nach ³/₄-stündigem Erwärmen zersetzt man die Aluminiumdoppelverbindung auf bekannte Weise mit Wasser. Das rothe, ölige Keton erstarrt beim Erkalten krystallinisch und wird mit etwas Soda behandelt. Man saugt dann den sandfarbigen Niederschlag ab. Das Rohproduct (3.1 g, 97 pCt. der theoretischen Ausbeute), schmilzt bei 66–67°. Es wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt; daraus in kleinen, glänzenden, farblosen Nadelchen erhältlich, die bei 71° (corr.) schmelzen.

0.1361 g Sbst.: 0.4138 g CO₂, 0.0617 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₂. Ber. C 83.20, H 5.09.

Gef. » 82.91, » 5.07.

Das Phenoxybenzophenon ist in der Kälte löslich in Benzol, Toluol, Eisessig, Aether, in Ligroin erst beim Erwärmen. Die schwefelsaure Lösung ist schön gelb gefärbt.

p-Phenoxybenzoylbenzoësäure, C₆H₄ < $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

1¹/₂ Mol. (7 g) Aluminiumchlorid werden mit trockenem Schwefelkohlenstoff überdeckt; dazu eine Mischung von 1 Mol. (5 g) geschmolzenem Phtalsäureanhydrid und 1¹/₄ Mol. (7 g) Diphenyläther langsam gegossen. Man

verfärbt weiter wie oben angegeben. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst schwach, dann intensiv roth. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich das Rohproduct beim Erkalten krystallinisch aus. Zwecks Reinigung wird es in etwas Alkali gelöst und aus der filtrirten Lösung mit Salzsäure ausgefällt, abgesaugt, gewaschen, getrocknet. Rohausbeute 8.5 g, 80 pCt. der theoretischen. Bei den nächsten Versuchen wurde ein kleinerer Ueberschuss an Phenyläther genommen; die Ausbeuten betragen dann ebenfalls ca. 80 pCt. Das Rohproduct schmilzt bei 157—158^o. Aus verdünntem Alkohol in schönen, grossen, glänzenden Nadeln erhältlich. Schmelzpunkt der reinen Säure 163.5^o (corr.).

0.1303 g Sbst.: 0.3610 g CO₂, 0.0512 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₄. Ber. C 75.47, H 4.40.

Gef. » 75.56, » 4.39

Die Phenoxybenzoylbenzoësäure ist sehr leicht, schon in der Kälte löslich in Benzol, Eisessig, Aether, Alkohol, in der Wärme in verdünntem Alkohol, Eisessig, unlöslich in Ligroïn. Die schwefelsaure Lösung ist von schöner rother Farbe.

437. H. Decker: Ueber die Beziehungen des doppelt gebundenen Kohlenstoffs zum Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

(Eingegangen am 26. Juni 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

In Gemeinschaft mit Hrn. O. Klauser¹⁾ hatte ich den glatten Uebergang der substituirten Benzylidendihydroisochinoline (der sogen. Isopapaverinbasen) durch Lösen in Wasser in die quartären Ammoniumbasen erkannt und ich sprach mich dahin aus, dass dieser auffallenden Beobachtung eine allgemeine Reaction zu Grunde liegen muss, welche den in α -Stellung durch Alkyl oder Benzyl substituirten Cyclammoniumbasen zukommt. Ich habe seitdem diese Reaction bei einer Anzahl von Körpern der Isochinolinreihe, in der Pyridin-, Chinolin- und Acridin-Reihe wiedergefunden. In der Indolinreihe lagen Beobachtungen von R. Brunner²⁾, in der Chinoxalinreihe von Kehrman³⁾ vor, die sich genau in derselben Weise erklären lassen. Auch auf die Xanthon- und Thioxanthon-Reihe haben sich die Reactionen ausdehnen lassen, wobei der 4-werthige Sauerstoff und Schwefel die Rolle des 5-werthigen Stickstoffs spielt. Ueber mehr als 20 Körper liegen Beobachtungen vor, bei denen sowohl die Bildung

¹⁾ Diese Berichte 37, 524 [1904].

²⁾ Monatsh. für Chem. 21, 156 [1899].

³⁾ Diese Berichte 25, 1627 [1892].