

Zinkoxyd, Kupferoxyd, Zinndioxyd. Vielleicht läßt sich diese Beobachtung für die Aufbereitung oxydischer Erze nutzbar machen.

Die Versuche über die Wirkungen von geschmolzenem Magnesiumchlorid namentlich auf Silicate werden fortgesetzt.

5. H. Pauly und K. Lockemann: Bildungsweisen der Monophenolketone und eine neue Synthese der Benzotetrensäure.

(Eingegangen am 4. Januar 1915.)

Die im Dezemberheft erschienene Mitteilung von O. N. Witt und O. Braun¹⁾ »Über Umlagerungen in der Gruppe der Aceto-naphthole« veranlaßt uns, einiges aus unseren Notizen über die Bildung von Aceto-phenolen bei der Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf Phenol bekannt zu geben.

Es ist unerklärlich, daß es Nencki im Verein mit seinen Mitarbeitern nicht gelungen ist²⁾, bei dieser Reaktion kern-acetylierte Verbindungen zu erhalten, nachdem er aus Dioxy- und Trioxyphenolen mit Eisessig und Chlorzink und andererseits aus Phenol selbst mit höheren Homologen der Essigsäure die verschiedensten Phenolketone dargestellt hatte. Denn die beiden theoretisch zu erwartenden isomeren *o*- und *p*-Oxy-acetophenone kann man ohne jede Schwierigkeit aus dem Reaktionsgemisch in einer Ausbeute von etwa 5 bzw. 11% der Theorie abscheiden. Daß die *para*-Verbindung dabei auftrete, geben zwar schon Michael und Palmer an, doch versieht Beilstein eine diesbezügliche, registrierende Bemerkung in seinem Handbuche³⁾ mit einem Fragezeichen, offenbar, weil ihm ihre Mitteilung in Widerspruch zu Nenckis negativem Ergebnis zu stehen schien, und dann auch wohl, weil sie die unrichtige Angabe machen, ihr Produkt sei unlöslich in heißem Wasser, während es tatsächlich genügend löslich ist, um es daraus umkrystallisieren zu können. Wir haben jedenfalls die Gleichheit des aus Phenol, Eisessig und Chlorzink erhältlichen Produktes mit dem echten *p*-Oxy-acetophenon völlig sichergestellt.

Interessiert hat uns die Bemerkung von O. N. Witt und O. Braun, daß ein Zusatz von Essigsäureanhydrid zu dem Gemisch von Naphthol, Eisessig und Chlorzink die Ausbeute an *o*-Acetonaphthol erhöhe, weil wir fanden, daß ein solcher Zusatz bei den Versuchen mit Phenol eher ein etwas weniger günstiges Ergebnis hat. Da bei

¹⁾ B. 47, 3216 [1914]. ²⁾ J. pr. [2] 23, 546 [1881]. ³⁾ Bd. III, 134.

ihren Versuchen Naphtholacetat nebenher auftritt, so schließen die genannten Forscher daraus, daß der *C*-Acetylierung die *O*-Acetylierung vorangehe. Wir können uns für den Fall des Phenols dieser Ansicht nicht anschließen, weil auch fertiggebildetes Phenolacetat, entweder für sich oder in Eisessig- oder Essigsäureanhydrid-Lösung mit Chlorzink erhitzt zu einer Vermehrung der Ausbeute an Umlagerungsprodukten gegenüber reinem Eisessig nicht führt. Ebenso wenig hatte ein mehrstündiges Erhitzen des Phenolacetats auf hohe Temperatur (260°) in Gegenwart von Salmiak oder Chlorwasserstoff als Katalysator eine bessere Wirkung. Allerdings wandelt sich Phenolacetat durch Aluminiumchlorid mit 30% (der Theorie?) in *o*-Acetophenol neben der *para*-Verbindung um¹⁾, doch beweist dies wenig, weil bekanntlich Aluminiumchlorid neben der kondensierenden auch eine stark spaltende Wirkung zu äußern pflegt.

Dagegen zeigte sich, daß ein Zusatz von Acetylchlorid statt des Essigsäureanhydrids stark steigernd auf die Ausbeute der *para*-Verbindung wirkt, was in Einklang steht mit der Tatsache, daß das *p*-Oxyacetophenon leicht erhalten wird, wenn man auf Phenol Acetylchlorid in Gegenwart von Eisenchlorid oder Chlorzink einwirken läßt (Nencki, Eijkman). Bei diesen Versuchen mit Acetylchlorid kann man deutlich erkennen, daß eine Erscheinung, die sich auch bei denen mit Chlorzink und Eisessig allein zeigt, nämlich eine intensive Gelbfärbung, keine zufällige, sondern mit der Bildung von Zwischenprodukten eng zusammenhängende ist. Denn sie tritt in Gegenwart von Acetylchlorid schon bei Handwärme auf. An der Bildung dieser gelben Zwischenkörper ist das Chlorzink wesentlich beteiligt. Uns scheint in allen Fällen das wahre Zwischenprodukt bei diesen Synthesen weniger der Ester, als eine metallorganische Verbindung zu sein, wie man sie auch bei der Reaktion von Friedel und Crafts annimmt.

Im Anschluß hieran sei eine neue Synthese der von R. Anschütz²⁾ zuerst dargestellten Benzotetrensäure mitgeteilt, weil sie für die präparative Darstellung von *o*-Oxyacetophenon Bedeutung hat. Nach R. Anschütz und Scholl³⁾ erleidet diese Säure nämlich zu 80% die Ketonspaltung in Kohlensäure und das Orthophenolketon, wenn man sie mit Alkali auf 180° erhitzt. Wird also die Benzotetrensäure leichter, als bisher zugänglich, so gilt das Gleiche auch von dem *o*-Oxyacetophenon. Benzotetrensäure bildet sich nun mit annähernd 55% der theoretischen Ausbeute, wenn man Acetyl-salicylsäure-ester mit Natrium bei 165—175° behandelt, wobei unter intramole-

¹⁾ Fries und Zahn, B. 43, 215 [1910].

²⁾ B. 36, 463 [1903]; A. 367, 196 ff. [1909]. ³⁾ A. 379, 336 [1911].

kularer Kondensation Alkohol austritt. Die neue Darstellungsweise des *o*-Oxy-acetophenons vollzieht sich somit nach dem leicht verständlichen Schema:



Die Ringkondensation der Acylsalicyl ester scheint verallgemeinerbar zu sein.

Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf Phenol.

70 g Phenol, 100 g wasserfreier Eisessig und 100 g Chlorzink wurden geschmolzen und gelöst, und das Gemisch, das sich alsbald intensiv gelb färbt, anderthalb Stunden lang auf dem Drahtnetz gelinde gekocht. Darauf wurde unveränderter Eisessig abdestilliert, bis das Thermometer 150° zeigte, und der schwarzrote, dickflüssige Kolbeninhalt heiß auf fast kochendes Wasser (2½–3 l) gegossen. Man destillierte dann letzteres solange ab, bis kein Öl mehr mit überging.

Das in der Vorlage befindliche, durch Aussalzen und Ausschütteln mit Benzol gesammelte Öl ist ein Gemisch aus Phenol-acetat und *o*-Oxy-acetophenon. Bei Verarbeitung mehrerer Portionen wurde es im Vakuum fraktioniert, im kleinen erfolgte die Trennung durch Überführung in die moosgrüne Blättchen (aus Benzol) bildende Kupferverbindung.

Zu diesem Zwecke wurde das Öl in dem gleichen Volumen einer 20-proz. Natronlauge gelöst, und die Lösung in eine gesättigte Kupferacetatlösung eingetragen. Die Kupferverbindung enthält gebundene Essigsäure. Ihr Kupfergehalt weist auf eine Formel $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, cu. ac hin.

0.3091 g Sbst.: 0.0561 g CuO. — 0.5579 g Sbst.: 0.1015 g CuO.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$. cu. Ber. Cu 14.04. Gef. Cu 14.50, 14.54.

Aus dem Salz in Freiheit gesetztes Öl zeigte unter Luftdruck den Sdp. 213–214° des *o*-Acetophenols. Über den Geruch dieses Körpers enthält die Literatur falsche Angaben. Nur unreines Öl riecht fäkalartig, der Geruch der reinen Verbindung erinnert zugleich an den des Salicylaldehyds und, wie auch R. Anschütz und Scholl angeben, an den des Acetophenons. In hoher Verdünnung ist er angenehm blumig.

Zur weiteren Identifizierung wurden das bekannte Phenylhydrazon, Schmp. 107–108° (ber. N 12.39, gef. N 12.54) und das Semicarbazon, weiße Nadeln vom Schmp. 209–210° (ber. N 21.76, gef. N 21.8) dargestellt.

In dem wäßrigen Rückstand von der Destillation findet sich das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige *p*-Oxy-acetophenon vor. Man isoliert es durch Aussalzen aus der zunächst heiß von der Hauptmenge, dann kalt von dem Rest der ausfallenden farbigen Harze getrennten Lösung. Die Verbindung kommt so sehr schön rein heraus. Sie kann dann entweder durch Destillation unter sehr niederem Drucke, Sdp. 147–148° unter 3 mm, oder durch Krystallisation aus Benzol unter Zusatz von wenig hochsiedendem Ligroin oder auch aus Wasser weiter gereinigt werden. Farblose, bei 108° schmelzende Nadeln. Weitere Identifizierung durch Überführung in das bei 198–199° schmelzende Semicarbazon, das bei 143° schmelzende Oxim, und das *p*-Oxy-benzalacetophenon, grünliche Nadeln vom Schmp. 173°, gewonnen durch Kondensation mit Benzaldehyd nach Kostanecki und Tambor.

Benzotetrone (Oxy-cumarin).

In 100 g, im Ölbad in einem offenen Gefäß auf 165° erhitzten reinen Acetyl-salicylsäure-methylester wurden 12 g Natrium in dünnen Scheiben in dem Maße, als sie sich auflösten, eingetragen, wobei nur darauf zu achten ist, daß die Stücke sofort untergetaucht und verteilt werden, und daß die Temperatur 175° nicht übersteigt, aber auch nicht unter 160° fällt. Es beginnt sofort die Ausscheidung einer braun gefärbten Natriumverbindung, und zum Schlusse wird die Masse ganz fest und trocken. In diesem Augenblicke führt die Eintragung des Restes Natrium leicht zu Überhitzung und schließlich Verkohlungs; man kann das aber leicht durch rechtzeitiges Eintauchen des Gefäßes in bereitstehendes kaltes Paraffin verhindern. Die harte, zähe Masse wird darauf unter hochsiedendem Benzin verrieben und nach dessen Entfernung in Mineralsäure eingetragen, wodurch die entstandene Benzotetrone sich alsbald in Blättchen abscheidet. Sie zeigte nach dem Umlösen aus 70-prozentigem Alkohol den richtigen Schmp. 206° und war frei von Salicylsäure. Erhalten 43–44 g.

0.2037 g Sbst.: 0.4961 g CO₂, 0.0675 g H₂O.

C₉H₆O₃. Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. • 66.42, • 3.68.

In wäßrigem Natriumnitrit löst sich die Verbindung mit schwarzblauer Farbe; beim Versetzen mit Säure scheidet sich eine gelbliche Nadeln bildende Nitrosoverbindung ab, ausgestattet mit den sehr charakteristischen von R. Anschütz¹⁾ beschriebenen Eigenschaften, aus. Aus einer heißen, wäßrigen Lösung der Benzotetrone fällt Formalin sofort die auch in kochendem Wasser kaum sich lösende,

¹⁾ l. c.

über 260° schmelzende Methylenverbindung. Mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung gekocht entwickelt die Säure Cumaringeruch usw.

Kondensation von Phenylacetyl-salicylsäure-
methylester mit Natrium.

Diese noch unbekannt Acylverbindung des Gaultheriaöls gewannen wir durch sechstündiges Kochen äquimolarer Mengen von Gaultheriaöl, Phenyl-essigsäure und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in einem Fraktionskolben, der ein Abdestillieren der allmählich frei werdenden Essigsäure gestattete, in einer Ausbeute von über 60% der Theorie. Der Ester siedet unter 2 mm Druck von 166—168° und erstarrt in der Vorlage zu einer sich gegen 50° verflüssigenden, strahligen Masse. Bei der Verseifung zerfällt er glatt in Salicylsäure und Phenyl-essigsäure.

Die Kondensation mit Natrium geschah bei 160—165° und nahm den gleichen Verlauf, wie bei dem Acetylmester. Die durch Mineralsäure aus der Natriumverbindung abgeschiedene feste Substanz schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol bei 236°. Ihre Analyse stimmte auf die Formel der Phenyl-benzotetrensäure.

0.1163 g Sbst.: 0.3223 g CO₂, 0.0434 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₃. Ber. C 75.67, H 4.20.

Gef. » 75.59, » 4.18.

Der Körper besitzt gleich der Benzotetrensäure Säure-Eigenschaften. Er gibt in heißer alkoholischer Lösung gelbrote Färbung mit Eisenchlorid. Mit Natriumnitrit reagiert er dagegen nicht.

6. C. Harries und Reinhold Haarmann:

Über das Verhalten der Phenole bezw. Phenoläther mit ungesättigter Seitenkette gegen Ozon.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 4. Januar 1915.)

Geschichtliches.

Von C. Harries.

Bekanntlich hat schon Schoenbein¹⁾ gezeigt, daß Äthylen zu Formaldehyd und Ameisensäure durch Ozon oxydiert wird. Analog läßt sich Isoeugenol, wie die französischen Chemiker Otto²⁾ und Verley fanden, mit Ozon in Vanillin umwandeln. Da die spätere

¹⁾ J. pr. [1] 66, 282 [1855].

²⁾ Otto, A. ch. [7] 13, 120 [1898]; Trillat, C. r. 133, 823 [1901].