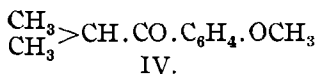
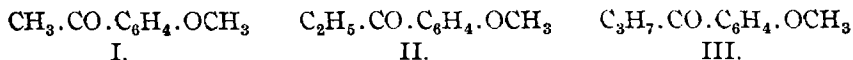


**449. Siegfried Skraup und Siegfried Guggenheimer:  
Überhitzung einheitlicher organischer Verbindungen, II.: Versuche mit  
Monp- und Diketonen.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 24. September 1925.)

Die in der ersten Mitteilung von Skraup und Nieten<sup>1)</sup> aufgestellten Grundsätze für Überhitzungsversuche mit organischen Verbindungen (Verwendung einheitlicher, in ihrem Aufbau genau bekannter Stoffe, Einhalten der niedrigsten, eine Umsetzung bewirkenden Temperatur, Einführung stark wirksamer Substituenten) wurden auch bei der vorliegenden Fortführung jener Untersuchung wieder berücksichtigt. Zum Vergleich mit den dort benützten aryl-substituierten Kohlenwasserstoffen prüften wir nunmehr einige fett-aromatische Ketone auf ihr Verhalten bei erhöhter Temperatur, nämlich das *p*-Methoxy-acetophenon (I), Äthyl-*p*-anisyl-keton (II), Propyl-*p*-anisyl-keton (III) und das Isopropyl-anisyl-keton (IV).



Das überraschende Ergebnis dieser Vergleiche ist die Feststellung, daß die fett-aromatischen Ketone hohen Temperaturen gegenüber wesentlich beständiger sind als die ihnen entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Während diese nämlich von Skraup und Nieten bei Temperaturen von 300–320° abgebaut wurden, sind die Ketone II–IV bis 360°, das *p*-Methoxy-acetophenon (I) bis etwa 340° durchaus beständig. Erst sehr hohe Temperaturen greifen sie an, und zwar bewirken sie lediglich Wasser-Abspaltung und Selbstkondensation, die dann rasch zu Verharzungs- und Verkohlungsprodukten führen, ohne daß einfachere organische Spaltprodukte nachweisbar sind. Während Engler und Dengler<sup>2)</sup> aus Acetophenon bei nur 10-stdg. Erhitzen auf 330° 70% an definierten Kondensationsprodukten (Dypnon, Diphenyl-furan, Triphenyl-benzol) erhielten, welche noch bei 370° — dann allerdings neben viel gasförmigen Spaltprodukten — faßbar waren, wird das von uns angewandte *p*-Methoxyderivat (I) unter praktisch gleichen — eher noch verschärften — Bedingungen zu 70% unverändert zurückerhalten, ein weiteres Beispiel für den mehrfach betonten<sup>3)</sup> Unterschied zwischen *p*-Anisyl- und Phenyl-Rest. Er äußert sich hier dann weiter, in allerdings unerwünschter Form, indem bei Verschärfung der Überhitzungsbedingungen aus dem Methoxy-acetophenon neben der Verkohlung keine definierten Kondensations- und nur sehr wenig gasförmige Spaltprodukte zu erhalten sind.

Dieser Befund, wie überhaupt der Verlauf der Überhitzungen aller dieser Anisyl-*alpha*-ketone (I–IV), unterstreicht aufs neue die von Skraup und

<sup>1)</sup> B. 57, 1294 [1924].    <sup>2)</sup> B. 26, 1445 [1893].

<sup>3)</sup> Literatur darüber s. Anm. 8 in der Arbeit von Skraup und Nieten.

Nieten<sup>4)</sup> betonte und bereits von Aisinmann<sup>5)</sup> dargetane Tatsache, in welcher engen Temperaturgrenzen die Bildung und die weitgehende sekundäre Veränderung der bei Überhitzungen entstandenen Substanzen oftmals liegt.

Wie im Folgenden bei Diketonen festgestellt, wird durch Ersatz des Phenyls durch *p*-Chlor-phenyl (gerade umgekehrt wie hier beim Anisyl) die Temperatur-Empfindlichkeit gesteigert, dafür aber die Neigung der Umsetzungsprodukte zu Sekundär-Reaktionen abgeschwächt. Es entspräche dies durchaus der gegenseitigen Stellung in der Valenzbeanspruchungs-Reihe:



Die weiterhin ausgeführte Überhitzung von Diketonen mit endständigen Arylen vom Typus Ar.CO.[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.CO.Ar (n = 2–5), lieferte gut definierte Umsetzungsprodukte, über die zunächst die tabellarische Übersicht orientieren möge.

Es wurde überhitzt:

1.4-Diketon: Dibenzoyl-äthan (V) bei 300–310°; 18 Std., gibt Ringschluß zum 2.5-Diphenyl-furan (VI),

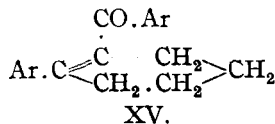
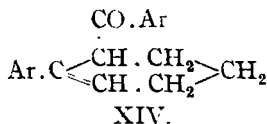
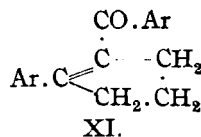
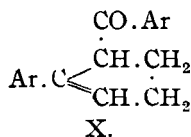
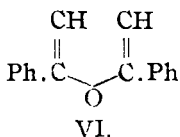
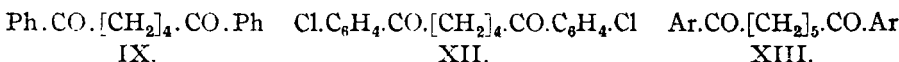
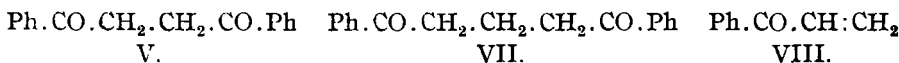
1.5-Diketon: Dibenzoyl-propan (VII) bei 330°; 20 Std., gibt Zerfall in Acetophenon und Kondensationsprodukt des Phenyl-vinyl-ketons (VIII), Ph.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.Ph = Ph.CO.CH<sub>3</sub> + CH<sub>2</sub>:CH.CO.Ph,

1.6-Diketon: Dibenzoyl-*n*-butan (IX) bei 300–310°; 20 Std., gibt Ringschluß zu den Cyclopentan-Derivaten X und XI,

Di-*p*-chlorbenzoyl-*n*-butan (XII) bei 255–265°; 24 Std., desgl.,

1.7-Diketon: Dibenzoyl-*n*-pentan (XIII) bei 325–330°; 28 Std., gibt Ringschluß zu den Cyclohexen-Derivaten XIV und XV,

Di-*p*-chlorbenzoyl-pentan (XIII) bei 285–295°; 13 Std., desgl. (?).



Den von Skraup und Nieten beobachteten Unterschied in der Temperatur-Empfindlichkeit geradzähliger und ungeradzähliger Paraffin-Ketten finden wir auch hier und zwar im selben Sinne wieder, indem die

<sup>4)</sup> l. c., S. 1295, auch Anm. 5.

<sup>5)</sup> Sammlung chem. und techn. Vorträge, Bd. 5, S. 222.

<sup>6)</sup> dazu Anm. 8 in der Arbeit Skraup-Nieten und besonders G. Lossen, Dissertat., Würzburg 1923, S. 8 u. folgende.

geradzahligen deutlich reaktionsfähiger sind<sup>7)</sup>. Es ist dies umso interessanter, als der Verlauf der Umsetzung hier bei allen vier Homologen zu Stoffen von jeweils verschiedenem Typus führt.

Bei den 1.4-, 1.6- und 1.7-Diketonen tritt eine Wasser-Abspaltung ein, die im wesentlichen ebenso verläuft wie bei der Einwirkung von Kondensationsmitteln, von denen Kapf und Paal<sup>8)</sup> beim Dibenzoyl-äthan konzentrierte Salzsäure, E. Bauer<sup>9)</sup> beim Dibenzoyl-butan und -pentan Natriumäthylat oder Natriumamid, Kipping und Perkin<sup>10)</sup> beim Dibenzoyl-pentan Phosphorpenoxyd angewandt haben. Beim Di-*p*-chlorbenzoyl-butan fanden wir ferner Aluminiumchlorid und konzentrierte Schwefelsäure zur Wasser-Abspaltung verwendbar, die sich sogar zur Einzeldarstellung der sonst gewöhnlich im Gemisch erhaltenen Isomeren (X) und (XI) eignen.

Wir beobachteten, daß die Temperatur-Empfindlichkeit und die Leichtigkeit, mit der wasserabspaltende Mittel auf solche Diketone einwirken, in enger Parallele miteinander stehen, und namentlich das Verhalten gegenüber konz. Schwefelsäure erwies sich bei neuen Substanzen als geeignet zu Vorversuchen, die Anhaltspunkte über die zu wählende Temperatur geben können.

Auch das so gänzlich aus der Reihe fallende Ergebnis bei der Überhitzung des 1.5-Diketons, bei dem an Stelle der sonst beobachteten Wasser-Abspaltung eine Zerreißung der Kohlenstoffkette erfolgt, findet sein Analogon im Verhalten dieser Substanz wasserabspaltenden Mitteln gegenüber, die hier keinen Ringschluß herbeizuführen vermögen.

So erhielt E. Bauer<sup>11)</sup> beim Versuch einer Wasser-Abspaltung mittels Natriumamids lediglich ein Dinatriumderivat (der Enolform wahrscheinlich<sup>12)</sup>). Ein etwa unter Wasser-Abspaltung wie bei den übrigen Diketonen verlaufender Ringschluß könnte bei dieser Substanz sowohl zur Bildung eines Pyran-Derivates<sup>13)</sup> als auch eines Cyclobuten-Derivates führen. Somit bildet dieses Diketon den Übergang zwischen der viergliedrigen Kette, die sich zum heterocyclischen Furan-Ring schließt, und der sechsgliedrigen Kette, die den isocyclischen Penten-Ring gibt. Diese Sonderstellung bildet vielleicht eine gewisse Erklärung für das eigenartige Verhalten des 1.5-Diketons.

Angesichts der Acetophenon-Menge, die bei der Überhitzung des 1.5-Diketons erhalten wird, kommt als zweites Spaltstück nur das Vinyl-phenylketon (VIII) in Frage, das nach den Angaben der Literatur<sup>14)</sup> besonders leicht zu Selbstkondensationen neigt, so daß es nicht als solches gefaßt und auch nicht leicht unter unseren Bedingungen in Form eines geeigneten Umsetzungsproduktes abgefangen werden kann. Auf der Suche nach solchen Analogon unseres 1.5-Diketons, bei denen ein im selben Sinne verlaufender

<sup>7)</sup> Noch deutlicher vielleicht als aus den Zahlen der Übersichtstabelle, die den im präparativen Maßstab ausgeführten Versuchen entstammen, geht das aus den Überhitzungs-Einzelproben des Versuchsteils hervor.

<sup>8)</sup> B. 21, 3057 [1888].      <sup>9)</sup> A. ch. [9] 1, 342 u. folgende [1914].

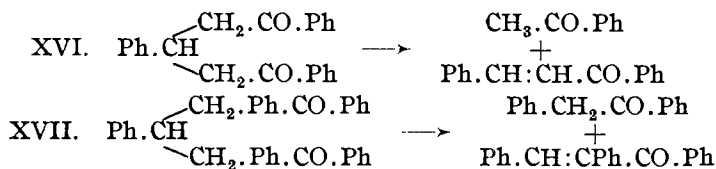
<sup>10)</sup> Soc. 57, 28 [1890].      <sup>11)</sup> C. r. 158, 1680 [1914].

<sup>12)</sup> Die von Knoevenagel, A. 281, 25 ff. [1894], bei 1.5-Diketonen ausgeführten Ringschlüsse, die zu Cyclohexen-Derivaten führen, geschehen unter Einbeziehung einer endständigen Methylgruppe und fallen daher aus dem Rahmen unserer Betrachtung.

<sup>13)</sup> vergl. Meyer-Jacobson II, Teil 3, S. 695, wo auf vergebliche Versuche zu deren Darstellung hingewiesen wird.

<sup>14)</sup> z. B.: A. 401, 121 [1913].

Zerfall als zweites Spaltprodukt beständigere Gebilde liefern würde, als es das Vinyl-phenyl-keton darstellt, fanden wir, daß solche bei der Destillation ganz in der erwarteten Weise zerfallen, wie das für Benzal-diacetophenon<sup>15)</sup> (XVI) und Benzamaron<sup>16)</sup> (XVII) angegeben wird, aus denen glatt Acetophenon und Benzal-acetophenon bzw. Desoxy-benzoin und Benzal-desoxybenzoin neben dem Stereoisomeren erhalten werden.



Es ist interessant, daß auch die einfache Grundsubstanz Ph.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.Ph (VII) ohne diese starke Verzweigung bzw. Belastung der Kette offenbar in genau derselben Weise zerfällt.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Feststellung der für die Überhitzung geeignetsten Temperaturen erwies es sich als zweckmäßig, Vorversuche mit kleinen Substanzmengen anzustellen. 1/2 g Substanz wird wie im Bombenrohr in ein mäßig großes Präparatengläschen (9—10 ccm Länge, 1—1 1/2 cm Durchmesser) eingeschmolzen, dieses dann in einem weiten Reagenrohr mittels einer Heizflüssigkeit erhitzt. Dazu eignen sich z. B. *p*-Acetyl-anisol, Sdp. 258°,  $\alpha$ -Brom-naphthalin, Sdp. 280°, Diphenylamin, Sdp. 302°, Phenanthren, Sdp. 340°. Das Präparatenglas ragt in die siedende Flüssigkeit und wird in mehreren Windungen von einem starken Draht gehalten, der zugleich bei etwaigen Explosionen eine gewisse Sicherung darstellt.

Im übrigen wurde das von Skraup-Nieten angegebene Verfahren völlig beibehalten.

#### A. Monoketone.

##### I. *p*-Acetyl-anisol<sup>17)</sup> (I).

Zur Identifizierung wurde das Phenyl-hydranon analog der für Acetophenon angegebenen Methode<sup>18)</sup> dargestellt. Es schmilzt nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 142° und zersetzt sich bei längerem Stehen.

Überhitzungen: 5 g Substanz wurden 15 Stdn. auf 320—330° erhitzt. Es herrschte beim Öffnen kein Druck im Rohr. Durch Vakuum-Destillation wurden 3.5 g = 70% unverändertes Material zurückerhalten. Der Rückstand stellte in Alkohol schwer lösliches Harz dar. Beim Ausspülen des Bombenrohres mit Äther war etwas braune, pulverige Substanz ungelöst geblieben, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei etwa 190° schmolz.

Ebenso verlief eine während 24 Stdn. bei 325—335° durchgeführte Überhitzung, wobei zuletzt die Temperatur 2 Stdn. auf 350° gesteigert wurde. Von 6 g Substanz wurden 3.5 g = 60% zurückerhalten. Nach 50-stdg. Erhitzen auf 310° wurden 70—80% Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Nach 20-stdg. Erhitzen auf 360—380° entwich beim Öffnen des Rohres etwas brennbares Gas. Der Rohrinhalt stellte neben Wasser und einigen Öltropfen eine völlig verkohlte Masse dar. Beim Ausziehen mit Benzol und Vakuum-Destillation wurden bei 13 mm und 100—120° einige Tropfen Öl

<sup>15)</sup> v. Kostanecki und Robbach, B. 29, 1493 [1896].

<sup>16)</sup> Klingemann, A. 275, 52 [1893].

<sup>17)</sup> A. 374, 139 Anm. 1 [1910]. <sup>18)</sup> B. 16, 662 [1883].

erhalten, in dem durch Darstellung des Phenyl-hydrazons noch Ausgangsmaterial nachgewiesen werden konnte. Eine weitere, während 72 Stdn. bei 340–350° durchgeführte Überhitzung nahm denselben Verlauf.

## 2. Propionyl-anisol (II).

1 Mol. Aluminiumchlorid wird in der 3-fachen Gewichtsmenge Nitrobenzol gelöst, dazu ein Gemisch von je 1 Mol. Propionylchlorid und Anisol getropft. Nach 1-stdg. Stehen (ohne Erwärmen) wird mit Eis zersetzt und nach den Angaben der Literatur<sup>19)</sup> aufgearbeitet. Ausbeute 73%.

Überhitzungen: Nach 15-stdg. Erhitzen auf 320–330° wurden 85%, bei 50-stdg. Erhitzen auf 330–340° 80% des Ausgangsmaterials zurück-erhalten. Als 4.2 g Keton 45 Stdn. auf 340–360° erhitzt wurden, gab die Vakuum-Destillation 2.5 g = 60% unverändert zurück. Daneben wurde, bei 190° und 11 mm siedend, etwas Öl erhalten, das im Kühlrohr zu Krystallen erstarrte, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 135–140° schmolzen, ihrer geringen Menge halber aber nicht näher identifiziert wurden. Erhitzen während 100 Stdn. auf 360–380° bewirkte völlige Verkohlung, wobei auch etwas Gas gebildet wurde.

## 3. Butyro-anisol<sup>20)</sup> (III).

20-stdg. Erhitzen auf 300–310° lieferte 92%, 18-stdg. Erhitzen auf 360° 80% Ausgangsmaterial zurück. Bei 100-stdg. Erhitzen auf 360–380° trat fast völlige Verkohlung ein. Beim Öffnen des Rohres entwich etwas brennbares Gas. Aus der verkohlten Masse wurde noch etwas Öl erhalten, das im Vakuum bei 12 mm und einer Bad-Temperatur von 150–200° überging. Es konnte daraus eine geringe Menge des von Skraup und Nieten (l. c.) beschriebenen Phenyl-hydrazons des Butyro-anisols erhalten werden.

## 4. Isobutyro-anisol (IV)

erhielten wir von Kurt Gillmann, der über dasselbe demnächst in seiner Dissertation berichten wird (Darstellung analog den übrigen Ketonen).

4.6 g gaben nach 15-stdg. Erhitzen auf 360° 4 g = 86% unveränderte Substanz.

## B. Diketone.

### 1. Dibenzoyl-äthan (V).

**Darstellung:** Über *m*-Brom-acetophenon<sup>21)</sup> und  $\beta$ -Brom-diphenacyl, Ph.CO.CH(Br).CH<sub>2</sub>.CO.Ph<sup>22)</sup>. Nach den Angaben von Fritz sollte nur das bei 161° schmelzende Isomere entstehen; wir erhielten jedoch fast ausschließlich das bei 129° schmelzende<sup>23)</sup>. Die Reduktion<sup>24)</sup> des  $\beta$ -Brom-diphenacyls verlief einigemal nicht vollständig, was scheinbar auf das verwendete Magnesiumpulver zurückzuführen war. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, wobei das Dibenzoyl-äthan zuerst auskrystallisierte, gelang es, beide Substanzen zu trennen.

**Überhitzung:** 4.2 g Substanz wurden 18 Stdn. auf 300–310° erhitzt. Im Rohr hatte sich Wasser abgeschieden. Das Überhitzungsprodukt ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren, wobei 3.2 g = 80% d. Th. an  $\alpha, \alpha'$ -Diphenylfuran vom Schmp. 88° erhalten wurden.

<sup>19)</sup> z. B.: B. **35**, 2262 [1902].    <sup>20)</sup> B. **57**, 1300 [1924].    <sup>21)</sup> B. **15**, 2464 [1882].

<sup>22)</sup> Fritz, B. **28**, 3032 [1895].

<sup>23)</sup> vergl. die Bemerkungen von Paal-Demeler, B. **29**, 2093 [1896], und Widmann, B. **42**, 3266 [1909].    <sup>24)</sup> B. **29**, 1750 [1896].

0.1740 g Subst.: 0.5551 g CO<sub>2</sub>, 0.0832 g H<sub>2</sub>O.

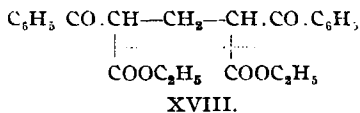
Diphenyl-furan, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 87.27, H 5.45. Gef. C 87.03, H 5.35.

Zur Identifizierung wurde  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl-furan nach Kapf und Paal<sup>25)</sup> dargestellt. Schmp. 91<sup>0</sup>; der Misch-Schmelzpunkt mit dem Überhitzungsprodukt zeigte keine Erniedrigung.

## 2. Dibenzoyl-propan (VII).

Die Darstellung des Diketons nach Auger<sup>26)</sup> aus Glutarsäure-dichlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid lieferte sehr schlechte Ausbeuten. Das Säurechlorid wurde durch Behandlung von Glutarsäure mit der fünffachen Menge Thionylchlorid bei 40—50<sup>0</sup> entgegen der Angabe von Ruggli<sup>27)</sup> in einer Ausbeute von 80—88% erhalten. 10 g Säurechlorid gaben nur 4.5 g unreines Produkt, das erst nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den angegebenen Schmp. 62<sup>0</sup> hatte und das Dioxim vom Schmp. 148—150<sup>0</sup> lieferte. Ebenso verlief ein unter Verwendung überschüssigen Aluminiumchlorids bei etwas höherer Temperatur vorgenommener Versuch (Auger gibt keine Ausbeute an).

Zur Darstellung des Diketons empfehlen wir vielmehr die von Wislicenus und Kuhn<sup>28)</sup> angegebene und von Japp und Michie<sup>29)</sup> verbesserte Methode über Benzoyl-essigester und Dibenzoyl-glutarsäureester (XVIII).



Wir erhielten aus 37 g Benzoyl-essigester 37 g (= 97%) an rohem Dibenzoyl-glutarsäureester vom Schmp. 87—88<sup>0</sup>; dessen Verseifung gab nach Umkrystallisieren aus Alkohol 15 g (= 65%) Diketon vom Schmp. 65<sup>0</sup> (Japp und Michie: 67<sup>0</sup>). Die alkoholische Mutterlauge lieferte noch 2—3 g krystallinisch erstarrendes Öl. Die von den Verfassern erwähnte teilweise Verharzung wurde nicht beobachtet.

Vorversuch mit Kondensationsmittel: Etwas Substanz wurde in konz. Schwefelsäure 5 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Eingießen in Wasser wurde reine unveränderte Substanz vom Schmp. 65<sup>0</sup> erhalten. Das daraus hergestellte reine Dioxim hatte den Schmp. 155<sup>0</sup>. (Wislicenus und Kuhn (l. c.): 157<sup>0</sup>.)

Überhitzung: 5 g Substanz wurden 20 Stdn. im Bombenrohr auf 320—330<sup>0</sup> erhitzt; beim Öffnen herrschte nur ein ganz geringer Druck. Das Überhitzungsprodukt stellte neben etwas Wasser ein ziemlich leichtflüssiges, rotbraunes Öl dar, das sich leicht in Äther löste. Bei der Vakuum-Destillation gingen als Fraktion I 0.6—0.7 g bei 85—87<sup>0</sup> und 13 mm über, dann als Fraktion II 1 g bei 250—300<sup>0</sup> (14 mm), und es blieb ein Rückstand. Fraktion I, ein schwach gelb gefärbtes Öl, hatte ausgesprochenen Acetophenon-Geruch, wurde in Eiswasser beim Reiben mit einem Glasstab augenblicklich fest und zerfloß erst wieder bei einigem Stehen bei Zimmertemperatur. 0.25 g davon wurden mit 0.45 g Phenyl-hydrazin einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt; beim Erkalten und Reiben mit einem Glasstab wurde das Phenyl-hydrazon<sup>30)</sup> in einer Menge von 0.4 g (= 91%) und vom Schmp. 101—102<sup>0</sup> erhalten. Der Misch-Schmelzpunkt mit reinem Acetophenon-phenylhydrazon vom Schmp. 105<sup>0</sup> erwies die Fraktion I als Acetophenon.

<sup>25)</sup> siehe Anm. 8.

<sup>26)</sup> A. ch. [6] 22, 358 [1891].

<sup>27)</sup> A. 399, 179 [1913].

<sup>28)</sup> A. 302, 217 [1898].

<sup>29)</sup> Soc. 79, 1017 [1901].

<sup>30)</sup> siehe Anm. 18.

Fraktion II, ein gelbes, zähflüssiges Öl, erstarrte bei starkem Abkühlen krystallinisch. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther wurden dünne, weiße Nadelchen erhalten, die sich durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzprobe als Ausgangsmaterial erwiesen (20% der angewandten Menge).

Der Rückstand im Kolben stellte eine dunkle, feste Masse dar, die sich in siedendem Alkohol löste und teilweise sofort harzig wieder ausfiel. Die vom Harz abgegossene alkoholische Lösung gab beim Verdunsten etwa 2 g eines zähen, dunklen Öles, das vermutlich Kondensationsprodukte des Acetophenons und Vinyl-phenyl-ketons<sup>2)</sup> enthielt und nicht näher untersucht wurde.

Zur genaueren Festlegung des Temperatur-Optimums wurden mit je  $\frac{1}{2}$  g Substanz Einzelproben angestellt. 5-stdg. Erhitzen im Diphenylamin-Bad (302°) lieferte noch teilweise Ausgangsmaterial zurück, 6-stdg. Erhitzen im Phenanthren-Bad (340°) neben verharzter Substanz ein nach Acetophenon riechendes Öl.

Um das entstandene Acetophenon der unter den Überhitzungsbedingungen erfolgenden Selbstkondensation zu entziehen, wurde ein weiterer Versuch in folgender Weise vorgenommen:

4 g Dibenzoyl-propän wurden in einem 20 ccm fassenden Fraktionierkölbchen 22 Stdn. in einem Metallbad auf 325–335° erhitzt, wobei ein langsamer Stickstoff-Strom durchgeleitet wurde und die Temperatur gelegentliche Schwankungen bis 300° bzw. 345° aufwies. Bald nach dem Beginn des Erhitzens traten in dem Ansatzrohr des Kölbchens Öltropfen auf. Die Gesamtmenge des Aufgefangenen betrug 2.5 g und enthielt auch einige Wassertropfen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat destillierten zunächst unter gewöhnlichem Druck bei 200–205°, dann bei 14 mm und 85–87° insgesamt 1.5 g Öl über, das durch Verwandlung eines Teiles in das Acetophenon-phenylhydrazon (Ausbeute wie bei reinem Acetophenon 80% d. Th.), Schmp. 105°, als Acetophenon nachgewiesen wurde. Die Menge von 1.5 g kann in Anbetracht der beim Trocknen und Destillieren eingetretenen Verluste der aus 4 g Diketon berechneten molekularen Menge von 1.9 g als nahezu gleich erachtet werden. Im Rückstand vom abdestillierten Acetophenon konnte durch Darstellung des Dioxims etwas (höchstens 0.3 g) Ausgangsmaterial nachgewiesen werden, von dem unter den Versuchsbedingungen kleine Mengen offenbar mit übergehen.

Bei einer weiteren, ebenso ausgeführten Überhitzung von 4 g Diketon wurde das gesamte Destillat (2.1 g) in alkoholischer Lösung in das Phenylhydrazon verwandelt. Es wurden 2.5 g erhalten = 76% der berechneten Menge; da die alkoholische Mutterlauge beim Versetzen mit Essigsäure noch 0.6–0.7 g unreines Phenylhydrazon lieferte, entspricht die Menge des Phenylhydrazons der aus 1.9 g Acetophenon berechneten nahezu vollständig.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß bei dem 1.5-Diketon die Überhitzung im offenen Gefäß genau im selben Sinne verläuft wie im Bombenrohr. Diese Tatsache steht im Gegensatz zu der von Skraup und Nieten<sup>31)</sup> bei der Überhitzung des Stearinsäure-phenylesters gemachten Beobachtung, befindet sich jedoch in Übereinstimmung mit einem Versuch Englers und Dengers<sup>2)</sup>.

Versuche zur Darstellung des

Di-*p*-chlorbenzoyl-propans,  $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}$ , aus Glutarylchlorid und Chlorbenzol lieferten ganz ungenügende Ausbeuten. Neben verharzter Substanz wurden in großer Menge gefärbte,

<sup>31)</sup> l. c., S. 1298.

alkalilösliche Produkte (lacton-artige Substanzen?) erhalten. Das Diketon selbst ließ sich aus Alkohol oder besser Methylalkohol gut umkrystallisieren und wurde so in schönen, weißen Nadeln vom Schmp. 117° erhalten.

0.1541 g Sbst.: 0.3577 g CO<sub>2</sub>, 0.0624 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 63.55, H 4.36. Gef. C 63.33, H 4.53.

Die mit kleinen Substanzmengen angestellten Versuche ergaben, daß dieses Diketon ebenso wie das nichtsubstituierte von konz. Schwefelsäure nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad nicht angegriffen wird; ebenso wurde nach 4-stdg. Erhitzen auf 302° in der Hauptmenge unverändertes Material erhalten.

Als 0.3 (!) g ebenso wie vorher das Dibenzoyl-propan in einem kleinen Kölbchen erhitzt wurden, ging eine Spur acetophenon-artig riechenden Öles über, das ein Phenyl-hydrizon vom Schmp. 110° gab. Eine Reinigung desselben ließ sich nicht durchführen, doch dürfte es mit dem bei 114° schmelzenden Phenyl-hydrizon des *p*-Chlor-acetophenons<sup>32)</sup> identisch sein.

### 3. Dibenzoyl-butan (IX).

Darstellung<sup>33)</sup> aus Adipylchlorid<sup>34)</sup> und Benzol.

Überhitzung: 4 g wurden 20 Stdn. auf 300—310° erhitzt. Es hatte sich Wasser im Rohr abgeschieden neben einer dunklen, öligen, teilweise festen Substanz. Beim Aufnehmen in kaltem Äther blieb 0.6 g Substanz ungelöst, die sich durch Misch-Schmelzpunkt als Ausgangsmaterial erwies. Aus der ätherischen Lösung konnten, bei 14 mm zwischen 200° und 225° übergehend, 1.5 g eines zähen gelben Öles erhalten werden, aus dem sich nach längerem Stehen Krystallnadeln abschieden. Die Verbrennung des Öles lieferte keine brauchbaren Werte. Beim Behandeln mit Äther-Petroläther-Gemisch wurde eine geringe Menge von Krystallen erhalten, die auf Ton abgepreßt bei 90° schmolzen (Misch-Schmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial vom Schmp. 107° ergab Depression auf 70—80°); sie entfärbten Brom in Schwefelkohlenstoff und reduzierten augenblicklich Permanganat in Aceton. Dieses Verhalten und die unten beschriebenen Versuche mit dem Di-*p*-chlorbenzoyl-Analogen lassen darauf schließen, daß hier wohl das von E. Bauer (l. c.) beschriebene Benzoyl-phenyl-cyclopenten vorgelegen haben könnte.

1/2 g Substanz, die 2 Stdn. im Phenanthren-Bad (340°) erhitzt wurde, lieferte nur ein undefinierbares Polymerisationsprodukt. Eine in gleicher Weise im Diphenylamin-Bad (302°) ausgeführte Überhitzung ergab ein in allen angewandten Lösungsmitteln leicht, in Petroläther sehr schwer lösliches Öl, das erst nach längerem Stehen Neigung zu geringfügiger Krystallbildung verriet.

Beim Versuch einer Wasser-Abspaltung aus dem Diketon durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade in konz. Schwefelsäure trat Oxydation zur Benzoesäure ein.

### 4. Di-*p*-chlorbenzoyl-butan (XII).

Zu 14 g Aluminiumchlorid in 100 g Chlor-benzol werden 10 g Adipylchlorid (äquivalent dem Aluminiumchlorid) gegeben. Die Reaktion wird

<sup>32)</sup> Bl. [3] 21, 69 [1899]. <sup>33)</sup> EtaiX, A. ch. [7] 9, 372 [1897].

<sup>34)</sup> A. 347, 49 [1906]; Bl. [4] 5, 683 [1909]. — Nach diesen Angaben verlief die Gewinnung bei 40—50° oftmals sehr unvollständig; glatt durchführbar ist sie dagegen in 1/2—1 Stde. in siedendem Thionylchlorid.



durch Erwärmen auf 30–40° (Thermometer in der Flüssigkeit) eingeleitet und geht zunächst von selbst weiter; beim Nachlassen der Salzsäure-Entwicklung wird auf 50–55° erwärmt und die Temperatur unter häufigem Umschütteln etwa 2 Stdn. auf dieser Höhe gehalten, bis alles Aluminiumchlorid in Lösung gegangen ist. Beim allmählichen Erkalten und längeren Stehen scheidet sich eine feste, dunkle Masse ab. Das Reaktionsprodukt wird mit Eis und angesäuertem Wasser zersetzt und in Äther aufgenommen. Dabei bleibt das schwerlösliche Diketon in der wäßrigen Schicht suspendiert, aus der es durch Absaugen erhalten werden kann. Es stellt nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther ein rein weißes Pulver vom Schmp. 160–163° dar. In Äther ist es fast unlöslich, in Alkohol und Essigester sehr schwer löslich. Beim Umkrystallisieren aus Benzol wird es in Krystallen vom Schmp. 166–167° erhalten. Ausbeute 75 %.

0.1927 g Sbst.: 0.1627 g AgCl. —  $C_{18}H_{16}O_2Cl_2$ . Ber. Cl 21.19. Gef. Cl 20.89.

Beim Ausschütteln der Äther-Chlorbenzol-Lösung mit Sodalösung und Ansäuern werden 2 g (= 13 %)  $\delta$ -*p*-Chlorbenzoyl-valeriansäure,  $Cl.C_6H_4.CO.[CH_2]_4.COOH$ <sup>35</sup>), erhalten; sie schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, bei 130°.

0.1852 g Säure verbrauchten 7.97 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

$C_{12}H_{13}O_3Cl$ . Ber. Äquiv.-Gew. 240.5. Gef. Äquiv.-Gew. 232.4.

0.1084 g Sbst.: 0.2368 g  $CO_2$ , 0.0569 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{13}O_3Cl$ . Ber. C 59.87, H 5.40. Gef. C 59.60, H 5.87.

Beim Verdampfen des Äthers und Chlorbenzols wurde noch etwa 1 g einer zähen, dunklen Masse erhalten, die beim Abpressen auf Ton fest wurde. Durch Behandeln mit heißem Alkohol wurde daraus eine geringe Menge des unten beschriebenen Cyclopenten-Derivates erhalten.

#### Einwirkung von Kondensationsmitteln.

a) Aluminiumchlorid: Eine nur geringe Änderung der eben angegebenen Vorschrift zur Darstellung des Diketons veranlaßt dessen teilweise Selbstkondensation zum Cyclopenten-Derivat (X) analog den Versuchen von E. Bauer<sup>9)</sup> mit Natriumamid. Begünstigt wird dieser Ringschluß durch etwas überschüssiges Aluminiumchlorid und Steigerung der Temperatur über die zur Bildung des Diketons günstigste Höhe. Auch scheint die Beschaffenheit des verwendeten Aluminiumchlorids von Einfluß zu sein. In besonders großer Menge wurde die Substanz bei folgendem Versuch erhalten:

12 g Adipylchlorid, 20 g Aluminiumchlorid (ber. 17 g) in 130 g Chlorbenzol wurden auf 50° gehalten, dann auf 60° erwärmt; dabei hatte sich die Hauptmenge des Aluminiumchlorids gelöst; zu völliger Lösung mußte die Temperatur auf 80° und zum Schluß noch einige Minuten auf 90° erhöht werden. Die Gesamtdauer der Reaktion betrug 1½ Stdn. Die Ausbeute an Diketon war nur 20 %, an  $\delta$ -*p*-Chlorbenzoyl-valeriansäure 28 %; der Rest stellte hauptsächlich das Cyclopenten-Derivat dar. Bei diesem Versuch war das verwendete Aluminiumchlorid in der Vorratsflasche zum großen Teil in pulveriger Form vorhanden; bei den übrigen Versuchen wurde immer möglichst grobbröckliges Aluminiumchlorid verwendet und dieses in der Reibschale rasch fein pulverisiert. Ein mit solchem, aber im übrigen unter

<sup>35)</sup> vergl. die analogen Nebenprodukte der Diketon-Darstellung bei den übrigen Homologen, B. 45, 3715 [1912]; siehe ferner Anm. 26 und Anm. 39.

denselben Bedingungen, wie eben geschildert, durchgeführter Versuch gab eine Ausbeute von 65% an Diketon, 20% Säure und nur wenig des Cyclopenten-Derivates.

Dieses selbst wurde bei allen Versuchen nach dem Abdestillieren des Chlor-benzols (zuerst mit freier Flamme, sodann unter Evakuieren im Wasserbad) als zähflüssige, dunkelrote Masse erhalten, die rasch erstarrte und auf Ton abgepreßt wurde. Sie wurde aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 125–130° erhalten. Das Rohprodukt enthält noch etwas Diketon, von dem es durch fraktionierte Krystallisation aus Äther oder Methylalkohol getrennt werden kann. Beim Auflösen in Methylalkohol blieb das Diketon größtenteils ungelöst und konnte durch seinen Schmelzpunkt identifiziert werden. Gereinigt ist das Kondensationsprodukt in Äther ziemlich schwer löslich und stellt lange, dünne, weiße Nadeln vom Schmp. 130° dar.

0.3007 g Sbst.: 0.7491 g CO<sub>2</sub>, 0.1191 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 68.14, H 4.42. Gef. C 67.94, H 4.43.

Die Substanz entfärbt Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung unter Bromwasserstoff-Entwicklung. Wäßrige Permanganat-Lösung wird auch beim Kochen nicht reduziert<sup>36)</sup>, in Aceton-Lösung erfolgt augenblickliche Reduktion.

Es wurde vergeblich versucht, das Chlorphenyl-chlorbenzoyl-cyclopenten durch Behandeln des fertigen Diketons mit Aluminiumchlorid zu erhalten. Beim Erwärmen von 2 g Diketon und 2 g Aluminiumchlorid (2 1/2 Mol.) in 20 ccm Chlor-benzol auf dem Wasserbad trat Dunkelrotfärbung und im Anfang schwache Salzsäure-Entwicklung ein. Innerhalb 3/4 Stdn. ging das Aluminiumchlorid in Lösung. Bei der üblichen Aufarbeitung wurden 0.3 g Diketon zurückerhalten, im übrigen nur eine zähflüssige, schwarze Masse, die schwer zum Erstarren zu bringen und auf keine Weise in eine krystallinische Substanz überzuführen war.

b) Schwefelsäure: 0.5 g Diketon wurden in 2 ccm konz. Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbad erwärmt und bis zum nächsten Tag stehen gelassen. Beim Gießen auf Eis schied sich feste, dunkle Substanz ab, die in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester und Methylalkohol wurde 0.1 g Substanz in schönen, schwach gelben Nadeln vom Schmp. 108° erhalten, die sich durch Misch-Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Brom und Permanganat mit dem Überhitzungsprodukt des Diketons (s. u.) als identisch erwies. Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung wurde rasch unter Entweichen von Bromwasserstoff entfärbt<sup>37)</sup>. Permanganat wurde in warmer wäßriger Lösung nicht entfärbt<sup>36)</sup>, rasch jedoch in Aceton.

Es sind so die beiden Isomeren (X und XI) rein dargestellt; auf eine Zuteilung zu den beiden Formeln wurde verzichtet.

Überhitzungsversuche: 5 g Diketon wurden 24 Stdn. auf 255–265° erhitzt; während kürzerer Zeit stieg die Temperatur bis 270°. Das reichlich abgeschiedene Wasser war schwach salzsäure-haltig, im übrigen stellte das Überhitzungsprodukt eine dunkle, zähflüssige Masse dar, die sich in warmem Äther leicht löste. Ungelöst blieben 0.2–0.3 g unverändertes Ausgangs-

<sup>36)</sup> vergl. dagegen E. Bauer, [9] 1. 349, 357 [1914].

<sup>37)</sup> Der von E. Bauer, l. c., S. 349, 357, bei den halogen-freien Substanzen gefundene Unterschied der beiden Isomeren im Verhalten gegen Brom findet sich hier also nicht wieder.

material (= 4–6%). Aus der ätherischen Lösung wurden durch Sodalösung Spuren (weniger als 0.1 g) *p*-Chlor-benzoesäure erhalten (s. u.). Beim Verdampfen des Äthers im Vakuum-Exsiccator wurde eine dunkle, feste Masse erhalten, die roh in heißem Alkohol schwer löslich war, jedoch beim Erkalten ölig ausfiel, in viel Methylalkohol teilweise löslich, jedoch nicht wieder ab-scheidbar war. Es wurden nun 3 g Substanz in 3 ccm siedendem Essigester gelöst und mit etwas Tierkohle aufgekocht; nach kurzem Stehenlassen schieden sich 0.7 g krystallinische Substanz ab, die sich nun aus Methylalkohol gut umkrystallisieren ließ; es wurden so schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 107–108° erhalten.

0.1631 g Sbst.: 0.4074 g CO<sub>2</sub>, 0.0682 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 68.14, H 4.42. Gef. C 68.14, H 4.67.

Misch-Schmelzprobe und Verhalten gegen Permanganat und Brom bewiesen die Identität mit dem mittels Schwefelsäure erhaltenen Cyclopenten-Derivat. Die Essigester-Mutterlauge des zuerst Erhaltenen schied bei teilweisem Verdunsten und starkem Abkühlen noch 1.3 g Substanz ab; diese schmolz auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol unscharf bei 90–95°. Der Misch-Schmelzpunkt sowohl mit Substanz vom Schmp. 108° als auch mit dem bei 130° schmelzenden Isomeren war 100–105°. Ein Gemisch der reinen Isomeren vom Schmp. 108° und 130° schmilzt ebenfalls unscharf bei 90–100°. Daß die Substanz ein Isomeren-Gemisch darstellte, bewies ihre Verbrennung.

0.1348 g Sbst.: 0.3361 g CO<sub>2</sub>, 0.0565 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 68.14, H 4.42. Gef. C 68.02, H 4.69.

Beim völligen Verdunsten des Essigesters wurde noch 1 g dunkelgefärbte Substanz erhalten, die in Methylalkohol unlöslich war und nach ihrem Verhalten ein Polymerisationsprodukt zu sein scheint. Beim Auflösen in Äther und Ausfällen mit Alkohol wurde ein braunes Pulver erhalten, das bei 180–200° zu einem schwarzen Klumpen zusammenbackte. Die Cyclopenten-Derivate wurden zusammen in einer Ausbeute von etwa 50% reiner Substanz erhalten.

Überhitzungen unter verschärften Bedingungen: 50-stdg. Erhitzen auf 320–330° oder 45-stdg. Erhitzen auf 280° führt zu sekundären Umwandlungen, wie das Auftreten des eben als Nebenprodukt erwähnten Polymerisationsproduktes in der Hauptmenge und die weiterhin erfolgende Verkohlung beweist. Daneben tritt auch freie *p*-Chlor-benzoesäure auf.

0.1575 g Sbst. verbrauchten 10.51 ccm *n*<sub>10</sub>-NaOH.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. Äquiv.-Gew. 156.5. Gef. Äquiv.-Gew. 149.9.

Der Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit *p*-Chlor-benzoesäure war 240°.

Bei dem zweiten Versuch wurde ferner eine geringe Menge einer über 360° schmelzenden Substanz erhalten, die sich aus Benzol umkrystallisieren ließ.

### 5. Dibenzoyl-pentan (XIII).

Darstellung: Aus Pimelylchlorid<sup>38)</sup> und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid<sup>39)</sup>.

Vorversuch mit Kondensationsmitteln<sup>40)</sup>: Einwirkung von konz. Schwefelsäure bewirkte in der Kälte oder nach kurzem Erwärmen auf 100° keine Veränderung; längeres Erwärmen führte zur Oxydation.

<sup>38)</sup> Blaise-Köhler, Bl. [4] 5, 687 [1909].

<sup>39)</sup> F. Bauer, l. c., S. 379. <sup>40)</sup> vergl. Anm. 10.

Überhitzungsversuche: Nach 20-stdg. Erhitzen von 3 g Substanz auf 310–320° wurde ein schwach gefärbtes Öl erhalten, das in Äther aufgenommen wurde. Bei beginnendem Verdunsten des Äthers im Vakuum schieden sich in geringer Menge Krystallnadeln ab, die abgesaugt wurden. Sie hatten den von E. Bauer für das höher schmelzende Cyclohexen-Derivat (XIV) angegebenen Schmp. 110°. Die ätherische Mutterlauge enthielt hauptsächlich unverändertes Ausgangsmaterial.

28-stdg. Erhitzen von 2 g Substanz auf 325–330° lieferte ein in Petroläther schwerlösliches Öl. Nach völligem Verdunsten des Petroläthers und längerem Stehen schieden sich in geringer Menge Nadelchen ab, die durch Behandeln mit Alkohol isoliert wurden; Schmp. 110°. Das aus der alkoholischen Mutterlauge hinterbliebene Öl wurde im Vakuum destilliert; bei 20 mm ging bei einer Bad-Temperatur von 260–300° ein zähes Öl über, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden durch Behandeln mit Alkohol und Petroläther von anhaftendem Öl gereinigt und schmolzen bei 100–105°.

3.438, 3.768 mg Sbst.: 11.025, 11.975 mg CO<sub>2</sub>, 2.356, 2.445 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 87.02, H 6.87. Gef. C 87.46, 86.70, H 7.67, 7.26.

Aus dem Alkohol-Petroläther-Gemisch schieden sich beim Verdunsten neben Öl weitere Krystalle ab, welche die von E. Bauer beschriebene Krystallform der beiden Isomeren (Nadeln und Prismen) hatten. Nach dem Entfernen des Öles mittels Alkohols gelang es, einige der derben Prismen auszulösen, die jedoch noch ölige Einschlüsse enthielten; Schmp. 75–80° (E. Bauer: 92°).

Die mit je 1/2 g Substanz ausgeführten Überhitzungsproben lieferten nach 4–5-stdg. Erhitzen im Phenanthren-Bad auf 340° hauptsächlich noch unverändertes Ausgangsmaterial, nach 8-stdg. Erhitzen größtenteils verharzte Substanz.

Di-*p*-chlorbenzoyl-pentan, Cl.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.Cl.

Darstellung: Zu 13 g Pimelylchlorid in 130 g Chlorbenzol werden 20 g Aluminiumchlorid in mehreren Teilen gegeben. Die Reaktion beginnt ohne Wärmezufuhr und geht zunächst von selbst weiter. Beim Nachlassen wird 1/2 Stde. auf 50–60° erwärmt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und in Äther aufgenommen, wobei das gebildete Diketon teilweise in fast reiner Beschaffenheit ungelöst bleibt. Es schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 112°. In Benzol ist es leicht löslich.

0.1920 g Sbst.: 0.4615 g CO<sub>2</sub>, 0.0890 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 65.33, H 5.15. Gef. C 65.57, H 5.19.

Beim Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Soda werden 4 g (= 23%) ε-*p*-Chlorbenzoyl-capronsäure<sup>35)</sup> Cl.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>.COOH, erhalten, die nach Umkrystallisation aus Alkohol bei 139–140° schmilzt.

0.1995 g Sbst. verbrauchten 7.69 ccm n/10-KOH.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>Cl. Ber. Äquiv.-Gew. 254.5. Gef. Äquiv.-Gew. 259.4.

Nach dem Entfernen des Chlorbenzols mit Wasserdampf wird eine weitere Menge Diketon erhalten. Ausbeute 75%.

Vorversuch mit Kondensationsmitteln: Von konz. Schwefelsäure wurde das Diketon in der Kälte und nach kurzem Erwärmen auf 100° nicht angegriffen.

Überhitzung: 6 g Substanz wurden 13 Stdn. im Bombenrohr auf 285–295° erhitzt. Es wurde neben einer reichlichen Menge salzsäure-haltigen Wassers ein dunkles, zähes Öl erhalten, das in Äther aufgenommen wurde. Aus der ätherischen Lösung wurde durch Ausschütteln mit Soda eine geringe Menge *p*-Chlor-benzoesäure erhalten. Beim Verdunsten des Äthers schied sich in dem Öl etwas feste Substanz ab, die mittels Petroläthers, in welchem sich das Öl löste, in einer Menge von etwa 0.1 g isoliert wurde. Sie wurde aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmp. 156° erhalten.

0.0796 g Sbst.: 0.2097 g CO<sub>2</sub>, 0.0369 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 68.88, H 4.83. Gef. C 71.87, H 5.18.

3.922 mg Sbst. (nach nochmaligem Umkrystallisieren): 10.210 mg CO<sub>2</sub>, 1.808 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. C 68.88, H 4.83. Gef. C 71.02, H 5.16.

Aus dem Öl ließ sich keine näher zu bestimmende Substanz gewinnen.

Wenn somit die erwarteten halogen-substituierten Cyclohexen-Derivate bei diesem Versuch nicht mit Sicherheit erhalten wurden, so darf doch im Hinblick auf ähnliche Verhältnisse bei der Überhitzung des entsprechenden 1.6-Diketons (s. oben) wohl angenommen werden, daß auch hier die Überhitzung unter mildernden Bedingungen den gewünschten Verlauf nehmen wird.

#### 450. Carl G. Schwalbe und Rudolf Schepp:

##### Die Umwandlung verholzter Pflanzenmaterie in Kohle, III.: Zucker-Bildung als Zwischenstufe der Verkohlung.

[Aus d. Versuchsstation für Holz- und Zellstoff-Chemie in Eberswalde.]  
(Eingegangen am 21. August 1925.)

In zwei vorhergehenden Abhandlungen<sup>1)</sup> haben wir Versuche mitgeteilt, die beweisen, daß man durch ein Erhitzen von Holz-Zellstoff mit konz. Salzlösung kohlen-artige Substanzen darstellen kann, die in ihrer prozentualen Zusammensetzung zwischen der Braunkohle und der Steinkohle stehen. Die Verkohlung gelingt, wie a. a. O. ausgeführt ist, mit Chlormagnesium-Lösung am leichtesten, so daß, worauf bereits hingedeutet wurde, die Möglichkeit einer hydrolytischen Wirkung der aus Chlormagnesium abspaltbaren Chlorwasserstoffsäure vorliegt. Über die Bedingungen, unter denen aus Chlormagnesium-Lösung bei Gegenwart von Pflanzenfaserstoffen Chlorwasserstoff abgespalten wird, haben wir uns in einer vorhergehenden Abhandlung in dieser Zeitschrift<sup>2)</sup> geäußert.

Nach den dort mitgeteilten Versuchsergebnissen unterliegt es keinem Zweifel, daß Salzsäure durch Spaltung entsteht und diese Salzsäure hydrolytische Wirkungen auf das Pflanzenfasermaterial, in vorliegendem Falle auf Holz-Zellstoffe, ausüben kann. Da die Spaltung bei verhältnismäßig hoher Temperatur (145–180°) verläuft, ist es nicht wohl möglich, den sich bildenden Zucker abzufangen. Er unterliegt unmittelbar nach seiner Bildung der Umwandlung in Huminsäure.

Die Bildung der Huminsäure vollzieht sich aber nicht nur unter Druck, sondern auch schon unter den üblichen atmosphärischen Bedingungen, z. B. in den Torfmooren und Baumsümpfen. Nach allgemeiner Annahme ist die

<sup>1)</sup> B. 57, 319, 881 [1924].    <sup>2)</sup> B. 58, 1354 [1925].