

**467. K. v. Auwers: Notiz über 2-Oxy- $\omega$ -chlor-acetophenon.  
(Nach Versuchen von M. Leo.)**

(Eingegangen am 13. November 1926.)

Bei der Friedel-Craftsschen Reaktion zwischen Anisol und Chloracetylchlorid entsteht nach Tutin<sup>1)</sup> neben dem normalen Produkt, dem *p*-Methoxy- $\omega$ -chlor-acetophenon (Schmp. 102°), ein bei 69° schmelzender Körper, den er als das entsprechende *ortho*-Derivat erkannte. Bei der Verseifung dieser Verbindung mit Aluminiumchlorid erhielt Tutin neben unverändertem Ausgangsmaterial eine Substanz vom Schmp. 101°, die er als das freie 2-Oxy- $\omega$ -chlor-acetophenon ansah. Fries und Pfaffendorf<sup>2)</sup>, die dieses Keton durch Umlagerung von Phenylchloracetat gewannen, fanden dagegen seinen Schmelzpunkt bei 74°.

Um diesen Widerspruch aufzuklären, habe ich auf Wunsch der Redaktion des Beilstein-Ergänzungswerkes die Arbeit von Tutin nachprüfen lassen. Die Wiederholung der Friedel-Craftsschen Synthese bestätigte den ersten Teil seiner Angaben. Allerdings konnte die Hauptmenge des *ortho*-Derivates nicht ganz auf den angegebenen Schmelzpunkt gebracht werden, vermutlich weil noch Spuren der *para*-Verbindung beigemischt waren; jedoch schmolzen ausgelesene, rhomben-förmige Krystalle konstant bei 68–69°. Daß diese Substanz tatsächlich die angenommene Konstitution besitzt, geht daraus hervor, daß Hr. Leo sie auch durch Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine Lösung von 2-Methoxy-acetophenon in Eisessig erhielt. Die Reinigung bot in diesem Falle keine Schwierigkeiten.

Die Meinung Tutins, daß bei jener Friedel-Craftsschen Reaktion zum ersten Male die Entstehung eines nur in *ortho*-Stellung substituierten Ketons beobachtet sei, trifft nicht zu, denn die gleiche abnorme Erscheinung wurde bereits früher bei der Einwirkung von *p*-Nitro-benzoylchlorid auf Phenetol festgestellt<sup>3)</sup>.

Die Verseifung des Äthers vom Schmp. 69° wurde genau nach der Vorschrift von Tutin ausgeführt, jedoch nahm man das nach Zusatz von Eis und Salzsäure ausgeschiedene Produkt, da es fest war, nicht in Äther auf, sondern krystallisierte es aus Benzin vom Sdp. 60–70° um. Die so erhaltene Verbindung zeigte alle Eigenschaften des von Fries und Pfaffendorf beschriebenen 2-Oxy- $\omega$ -chlor-acetophenons, insbesondere schmolz sie bei 73–74°. Durch Kochen mit Natriumacetat wurde sie in das Cumaranon (Schmp. 101°) verwandelt; derselbe Körper entstand, wenn man das gechlorte Keton mit wenig Alkohol befeuchtete und mit Soda-Lösung verrieb.

Da Tutin sein Rohprodukt in ätherischer Lösung mit Natronlauge durchschüttelte, kann sein vermeintliches 2-Oxy- $\omega$ -chlor-acetophenon, das er durch Ansäuern der alkalischen Lösung erhielt, nur Cumaranon gewesen sein, wofür auch der bei 101° gefundene Schmelzpunkt spricht.

Marburg, Chemisches Institut.

---

1) Soc. **97**, 2503 [1910].    2) B. **43**, 215 [1910].

3) Auwers, B. **36**, 3893 [1903].