

der Hydrat-cellulose zeigt (vergl. Fig. 23). Dadurch dürfte bewiesen sein, daß die Cellulose rekrystallisierbar ist, wenn wir die Voraussetzung machen, daß die Röntgen-Diagramme der Cellulose überhaupt echten Krystall-Interferenzen entsprechen. In diesem Sinne dürften wohl auch die krystallisierten Präparate von Hess und Mitarbeitern aufgefaßt werden⁵⁵⁾. Es sei schließlich auch noch darauf hingewiesen, daß auch die oben beschriebene Bildung von Acetat II als Krystallisations-Effekt gedeutet werden muß, vergl. Fig. 3 und 4.

Schlußwort.

Aus den vorangehenden Ausführungen geht hervor, daß die von Sponser und Dore, sowie von Meyer und Mark auf Grund der bekannten Röntgen-Erscheinungen an Cellulose entwickelte Auffassung über die Konstitution der Cellulose noch nicht so weitgehend gesichert ist, wie es zunächst den Anschein haben könnte. Wir sind der Auffassung, daß ein Modell mit größerer Massen-Konzentration als die genannten Autoren annehmen, die gesamten, bisher bekannten Beobachtungen an der Cellulose besser zu erklären vermag. Wir erkennen dabei die Bedeutung der Röntgen-Methode an. Wir lehnen aber ihre ausschließliche Beratung ab und glauben an ihren großen Nutzen im Zusammenhang mit präparativer Vertiefung. Auf die Unterschätzung der Arbeit des Chemikers sind die zahlreichen Widersprüche bei röntgenographischen Folgerungen im Cellulose-Gebiet zurückzuführen, die die grundsätzliche Brauchbarkeit der Methode für dieses Gebiet in den Augen vieler zu Unrecht in Frage stellten. Erst durch eine schärfere Zusammenfassung aller Arbeitsrichtungen dürfte die Erkenntnis der Cellulose soweit gefördert werden, daß dem Chemiker das endgültige Schlußwort zur Cellulose-Frage — die Synthese — ermöglicht wird.

308. G. Stadnikoff und A. Baryschewa: Über die Acylierung und Alkylierung einiger Verbindungen der aromatischen Reihe in Anwesenheit von Zinntetrachlorid.

[Aus d. Laborat. für Torf- u. Kohlen-Forschung d. Torf-Instituts Moskau.]
(Eingegangen am 8. August 1928.)

Die Reaktion von Alkylhalogeniden und Säurechloriden mit aromatischen Verbindungen in Anwesenheit von Zinntetrachlorid verläuft einigermaßen eigenartig und gestattet einen interessanten Unterschied zwischen verschiedenen Klassen von Verbindungen der aromatischen Reihe, wie auch zwischen Benzol und Thiophen festzustellen.

Die Untersuchung von N. Zonew¹⁾ hat gezeigt, daß Benzol und seine Homologen mit Benzylchlorid in Anwesenheit von Zinntetrachlorid sehr leicht reagieren. Die letztere Verbindung kann aber keine Reaktion

⁵⁵⁾ Eine eingehende Untersuchung darüber ist im Gange; vergl. auch K. Hess, C. Trogus und H. Friese, A. (im Druck) [1928]. Über die Umfällung von Cellulose aus Kupfer-ammin-Lösung hoffen wir später über noch viel weitergehende Beobachtungen berichten zu können.

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 48, 550 [1916]

zwischen Benzol und Säurechloriden hervorrufen, wie das aus unseren Untersuchungen zu ersehen ist. Mehrere unserer Versuche, Acetophenon und Benzophenon in Anwesenheit von Zinntetrachlorid zu synthetisieren, sind erfolglos geblieben, sogar bei 6—8 Tage langem Erwärmen des Reaktionsgemisches bis zum Sieden. Bei den Versuchen, Benzophenon zu synthetisieren, haben wir nach der Zerlegung des Reaktionsgemisches mit Wasser Benzol und Benzoesäure quantitativ erhalten. Benzoesaures Äthyl reagiert in Anwesenheit von Zinntetrachlorid ebenfalls nicht mit Benzoylchlorid, ebenso wenig mit Acetylchlorid und Benzylchlorid, sogar bei mehrtägigem Kochen des Reaktionsgemisches. Bei allen diesen Versuchen haben wir das benzoesaure Äthyl, welches durch Siedetemperatur, Brechungsindex und Verseifungszahl identifiziert wurde, fast quantitativ zurückerhalten.

Im Gegensatz zum Benzol und benzoesauren Äthyl reagieren Thiophen und seine Homologen mit Acetylchlorid sehr leicht in Anwesenheit von Zinntetrachlorid²⁾. Dasselbe Verhalten Alkylchloriden und Säurechloriden gegenüber zeigen Benzol und Thiophen auch in Anwesenheit von Titan-tetrachlorid³⁾.

Ganz anders verhalten sich die Methyläther der Kresole Halogenalkylen und Säurechloriden gegenüber in Anwesenheit von Zinntetrachlorid. Die Äther reagieren in seiner Gegenwart außerordentlich leicht mit Säurechloriden unter Bildung von tiefgefärbten Komplexverbindungen, welche bei Zerlegung mit Wasser die betreffenden Ketone in guter Ausbeute geben. Mit Benzylchlorid in siedenden Lösungsmitteln (Benzin vom Sdp. 80—100°) erhält man analog mono- und disubstituierte Phenol-äther.

Beschreibung der Versuche.

o-Kresol-methyläther.

Zu der Lösung von 24.4 g *o*-Kresol-methyläther und 15.6 g Acetylchlorid in 150 g Benzol wurden 52 g Zinntetrachlorid unter Kühlen und Schütteln hinzugefügt. Die Mischung wurde über Nacht stehen gelassen. Am anderen Tage wurde das Reaktionsprodukt mit Eiswasser zerlegt, die Benzol-Lösung mit Salzsäure, Natronlauge (die keine organische Substanz auszog) und Wasser gewaschen. Das Reaktionsprodukt gab bei der Destillation 28 g Öl vom Sdp.₃₀ 140—168° und hinterließ einen Rückstand, welcher beim Durcharbeiten mit Äther krystallinisch erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt bei 102—103°; es wurde aber wegen der sehr kleinen Ausbeute nicht näher untersucht.

Das Öl siedete bei nochmaliger Destillation unter 39 mm Druck bei 171—172° und stellte ein Acetylderivat des *o*-Kresol-methyläthers dar; die Ausbeute an diesem Keton war = 84% der Theorie.

$C_{10}H_{13}O_2$. Ber. C 73.17, H 7.32. Gef. C 72.60, H 7.93.

d_4^{18} 1.0812; n_D^{18} 1.5538; Mol.-Refrakt. ber. 46.29, gef. 48.72.

Das Semicarbazon des Ketons schmolz bei 206—207°.

$C_{11}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 19.00. Gef. N 19.12.

Das Oxim des Ketons schmolz bei 101—101.5°.

²⁾ G. Stadnikoff und A. Weizmann, *Brennstoff-Chemie* 8, 343 [1927].

³⁾ G. Stadnikoff und L. Kaschtanow, *B.* 61, 1389 [1928].

K. v. Auwers, M. Lechner und H. Bundesmann⁴⁾ geben für den *p*-Aceto-*o*-kresol-methyläther (1-Methyl-2-methoxy-5-aceto-benzol) den Sdp.₁₄ 145–146° und für das Oxim des Ketons den Schmp. 101.5–102.5° an. Das Keton ist also identisch mit dem von Auwers, Lecher und Bundesmann.

Unter denselben Bedingungen wurde ein Benzoylderivat aus 24.4 g *o*-Kresol-methyläther, 28.1 g Benzoylchlorid und 52 g Zinntetrachlorid in 150 g Benzol dargestellt. Es siedete unter 46 mm Druck bei 240–254°; Ausbeute = 76% d. Th. Das Keton erstarrte in der Vorlage und schmolz nach der Krystallisation aus Petroläther bei 79–80°.

$C_{15}H_{14}O_2$. Ber. C 79.65, H 6.19. Gef. C 79.38, H 6.16.

W. König und K. Carl⁵⁾ haben ein Benzoylderivat des *o*-Kresols nach der Methode von Friedel und Crafts dargestellt; die Ausbeute betrug 75% vom angewandten Methyläther des *o*-Kresols oder 40% d. Th. Für das so dargestellte Keton geben W. König und R. Carl den Schmp. 80° an; unser Keton ist also mit diesem identisch.

m-Kresol-methyläther.

Zu der Lösung von 49 g *m*-Kresol-methyläther und 31.2 g Acetylchlorid in 150 g Benzol wurden 104 g Zinntetrachlorid hinzugefügt. Die Ausbeute an destilliertem Keton (Sdp.₃₃ 163–164°, Sdp.₇₃₉ 267–268°) erreichte 84% der Theorie.

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.17, H 7.32. Gef. C 73.39, H 7.56.

d_4^{17} 1.0803; n_D^{17} 1.5527; M.-R. ber. 46.29, gef. 48.78.

Eykman⁶⁾ gibt für den *p*-Aceto-*m*-kresol-methyläther (Methyl-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-keton) den Sdp. 150° (20 mm) an; K. v. Auwers M. Lechner und H. Bundesmann⁷⁾ fanden für dasselbe Keton Sdp. 140 bis 141° (14 mm); C. R. Noller und R. Adams⁸⁾ geben für ihr 2-Methyl-4-methoxy-acetophenon den Sdp.₇₃₅ 267°, d_4^{20} 1.0796 und n_D^{20} 1.5510 an. Auf Grund dieser Angaben kann man annehmen, daß das von uns dargestellte Keton mit dem von Noller und Adams identisch ist, nach dem Sdp. auch mit dem von Auwers, Lechner und Bundesmann. Die deutschen Forscher geben aber für das Semicarbazon ihres Ketons den Schmp. 194–195° an, während wir für das Semicarbazon unseres Ketons den Schmp. 179–180° gefunden haben, der auch nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol unverändert blieb.

$C_{11}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 19.00. Gef. N 19.00, 18.92.

Das Oxim unseres Ketons schmolz bei 80.5–81.5°; es ist also identisch mit dem von Auwers, Lechner und Bundesmann, die 81.5–82° angeben.

Das Benzoylderivat wurde unter denselben Bedingungen aus 24.4 g *m*-Kresol-methyläther, 28.1 g Benzoylchlorid und 52 g Zinntetrachlorid in Benzol-Lösung dargestellt. Das Reaktionsprodukt siedete bei 215–221° (23 mm); die Ausbeute betrug 73% d. Th. Der Destillationsrückstand erstarrte nach dem Durcharbeiten mit Äther und schmolz nach

⁴⁾ B. 58, 43 [1925].

⁵⁾ B. 24, 3897 [1891].

⁶⁾ Beilstein, 8, 112.

⁷⁾ l. c.

⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1893.

dem Umkrystallisieren aus Äther bei 172⁰. Das flüssige Produkt siedete bei nochmaliger Destillation bei 219—221⁰ (23 mm).

$C_{15}H_{14}O_2$. Ber. C 79.65, H 6.19. Gef. C 79.26, H 6.44.
 d_4^{20} 1.1250; n_D^{20} 1.6016; M.-R. ber. 65.66, gef. 68.87.

p-Kresol-methyläther.

Das Acetylderivat ließ sich unter den früher angegebenen Bedingungen mit einer Ausbeute von 88 % d. Th. darstellen. Es siedete bei 143—146⁰ (21 mm) und 260—261⁰ (739 mm).

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.17, H 7.32. Gef. C 73.26, H 7.67.
 d_4^{17} 1.0636; n_D^{17} 1.5375; M.-R. ber. 46.29, gef. 48.17.

Das Semicarbazon des Ketons schmolz bei 176—177⁰.

$C_{11}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 19.00. Gef. N 19.09.

Das Oxim des Ketons schmolz bei 88.5—89.5⁰.

K. v. Auwers, M. Lechner und H. Bundesmann⁹⁾ geben für den *o*-Aceto-*p*-kresol-methyläther (1-Methyl-4-methoxy-3-aceto-benzol) als Sdp. 145—145.5⁰ (20 mm) und für das Oxim als Schmp. 89—90⁰ an. C. Noller und R. Adams¹⁰⁾ fanden bei ihrem 5-Methyl-2-methoxy-acetophenon Sdp. 260.5⁰ (740 mm), d_4^{20} 1.0652 und n_D^{20} 1.5370. Unser Keton ist also identisch mit den Ketonen der genannten Forscher.

Das Benzoylderivat ließ sich unter den oben angegebenen Bedingungen mit einer Ausbeute 77 % d. Th. erhalten. Es siedete bei 210—211⁰ (20 mm) und schmolz bei 37—38⁰.

$C_{15}H_{14}O_2$. Ber. C 79.65, H 6.19. Gef. C 79.40, H 6.41.

Bei den oben beschriebenen Versuchen haben wir keine Bildung von in wäßriger Lauge löslichen Verbindungen festgestellt; die von uns untersuchte Reaktion verläuft also ohne Aufspaltung der Äthergruppe.

Benzylderivate wurden von uns bisher nur aus dem *m*-Kresol-methyläther dargestellt. Zu einer Lösung von 24.4 g dieses Äthers und 25.3 g Benzylchlorid in 200 g Petroläther (Sdp. 80—100⁰) wurden 52 g Zinn-tetrachlorid hinzugefügt und die erhaltene Mischung 12 Stdn. bis zum Sieden erwärmt. Das Reaktionsprodukt gab bei der Destillation zwei Fraktionen: 1. 212—272⁰ (40 mm) und 2. 267—285⁰ (25 mm). Die erste Fraktion siedete bei nochmaliger Destillation bei 181—187⁰ (20 mm).

$C_{15}H_{16}O$. Ber. C 84.90, H 7.55. Gef. C 84.92, H 7.63.

Es lag also ein Methyl-methoxy-diphenylmethan vor; die Ausbeute betrug 40 % der Theorie.

d_4^{18} 1.0466; n_D^{18} 1.5767; M.-R. ber. 65.66, gef. 67.07.

Die zweite Fraktion erstarrte teilweise krystallinisch; die abgeschiedenen Krystalle schmolzen nach dem Umlösen aus Alkohol bei 75—76⁰.

$C_{22}H_{22}O$. Ber. C 87.42, H 7.28. Gef. C 87.46, H 7.66.

Es war also auch ein Methyl-methoxy-dibenzyl-benzol entstanden; die Ausbeute erreichte 10 % der Theorie.

Außerdem wurde noch eine Zwischenfraktion erhalten, welche eine Mischung von mono- und disubstituiertem *m*-Kresol-methyläther darstellte.

⁹⁾ B. 58, 44 [1925].

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1893.