

# Über die Einwirkung von Ferrichlorid auf Azylester des Phenols

Von

Hildegard Huber und Karl Brunner

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

Es schien möglich, daß Ferrichlorid auf Phenol unter geeigneten Versuchsbedingungen als Dehydrierungsmittel einwirke und die Entstehung von Diphenol veranlasse. Gibt doch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol mit Ferrichlorid die entsprechenden Dinaphthole, wenn Ferrichlorid in wässriger Lösung<sup>1</sup> oder wasserfrei in ätherischer Lösung des  $\beta$ -Naphthols<sup>2</sup> oder in salzsaurer Lösung auf die alkalische Lösung der Naphthole<sup>3</sup> einwirkt und dabei unter Dehydrierung der Naphthole zur Ferroverbindung reduziert wird.

Bei Phenol selbst wurde eine derartige Verknüpfung der aromatischen Kerne unter Diphenolbildung nur in der Kalischnmelze erreicht<sup>4</sup>.

Von mehrfach im Kern substituierten Phenolen sind Verbindungen, die durch Vereinigung von zwei Benzolkernen unter Dehydrierung mit Oxydationsmitteln entstanden sind, schon lange bekannt.

So entsteht aus *o*-Nitrophenol durch Kaliumpermanganat Dinitrodioxydiphenyl<sup>5</sup>.

Der Dimethyläther des Pyrogallols gibt bei der Behandlung mit Ferrichlorid Tetramethoxy-*p, p'*-diphenochinon, Coerulignon<sup>6</sup>.

R. Nietzki<sup>7</sup> erhielt durch Oxydation des Toluhydrochinondimethyläthers ein Dioxymethylditolylechinon.

K. Brunner<sup>8</sup> konnte Toluhydrochinon durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in Eisessiglösung in ein Chinhydrin des Tetraoxyditolyls überführen.

C. Harries<sup>9</sup> erkannte, daß Pyrogallol in Baryumhydroxydlösung schon durch den Sauerstoff der Luft in Hexaoxydiphenyl übergehe.

Daß auch ein Homologes des einfachen Phenols durch Oxydation unter Austritt von Wasserstoff aus dem Benzolkern

<sup>1</sup> Dianin, Ber. D. ch. G. 6, 1873, S. 1252.    <sup>2</sup> H. Walder, Ber. D. ch. G. 15, 1882, S. 2166.    <sup>3</sup> Julius, Chem. Ind. 10, 1887, S. 97.    <sup>4</sup> L. Barth, Liebigs Ann. 156, 1870, S. 93.    <sup>5</sup> Hr. Goldstein, Ber. D. ch. G. 7, 1874, S. 734.    <sup>6</sup> A. W. Hofmann, Ber. D. ch. G. 11, 1878, S. 335.    <sup>7</sup> Ber. D. ch. G. 11, 1878, S. 1278; Liebigs Ann. 215, 1882, S. 161.    <sup>8</sup> Monatsh. Chem. 10, 1889, S. 174, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (Ib) 98, 1889, S. 174.    <sup>9</sup> Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 2955.

ein entsprechendes Diphenylderivat bilde, hat K. v. Auwers<sup>10</sup> bei der Einwirkung einer Chromtrioxyd-Eisessiglösung auf das vic. *m*-Xylenol nachgewiesen. Dabei entstand das von ihm und seinem Mitarbeiter schon bei der Nitrierung als Nebenprodukt beobachtete 3, 5, 3', 5'-Tetramethyl-diphenochinon-4, 4' bis zu 70% der theoretischen Menge.

Erst vor kurzem hat R. Raundnitz<sup>11</sup> festgestellt, daß bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf *p*-Kresol das 3, 3-Di-*p*-kresol entsteht.

Die Dehydrierung der Phenole durch Oxydationsmittel ist, wie aus den erfolgreichen und vorbildlichen Untersuchungen von R. Pummerer und seinen Mitarbeitern hervorgeht, ein verwickelter Prozeß, bei dem sicher die Verknüpfung zweier Benzolkerne unter der Bildung von Biphenyl- und Binaphthylderivaten nicht allgemeine Gültigkeit hat, sondern bei welchem je nach den Verhältnissen, den Substituenten und deren Stellung durch die Oxydation Peroxyde, Äther oder Biphenyl-derivate entstehen<sup>12</sup>.

Diese Beobachtung gab uns die Veranlassung, zu prüfen, ob Oxydationsversuche mit Estern des Phenols, bei denen doch wenigstens vorübergehend die Hydroxylgruppe gebunden und dadurch die Bildung von Äthern und Peroxyden erschwert ist, die Entstehung von Biphenylderivaten zur Hauptreaktion machen.

Zu den Versuchen verwendeten wir als Ester des Phenols Phenylazetat, Phenylisobutyrat und Phenylbenzoat. Als Dehydrierungsmittel ließen wir darauf wasserfreies Eisenchlorid bei verschiedenen Temperaturen einwirken. Immer trat eine Reduktion zu Eisenchlorür ein.

Es sei aber gleich von vornherein hervorgehoben, daß es in keinem Falle gelungen ist, Biphenyl-derivate aus den Reaktionsprodukten zu isolieren, sondern daß immer nur Produkte der Azylwanderung in den Benzolkern nachgewiesen werden konnten.

Das Ergebnis ließ vermuten, daß wasserfreies Eisenchlorid auf fertig vorliegende Phenolester nicht in anderer Weise einwirke als auf ein Gemisch von freiem Phenol und Azylchlorid, daß also die vorliegenden Versuche mit Estern und Ferrichlorid nur eine Wiederholung der von Nencki<sup>13</sup>

<sup>10</sup> K. v. Auwers und Th. v. Markovits, Ber. D. ch. G. 38, 1905, S. 226.  
<sup>11</sup> Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 517.   <sup>12</sup> R. Pummerer und F. Frankfurter, Ber. D. ch. G. 47, 1914, S. 1472; R. Pummerer und E. Cherbuliez, Ber. D. ch. G. 47, 1914, S. 2937; '52, 1919, S. 1392; R. Pummerer, Ber. D. ch. G. 52, 1919, S. 1403; R. Pummerer und E. Cherbuliez, Ber. D. ch. G. 52, 1919, S. 1414; R. Pummerer, Melamed, Puttfarcken, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 3116.   <sup>13</sup> M. Nencki und E. Stoeber, Ber. D. ch. G. 36, 1897, S. 1768.

schon vor mehr als 30 Jahren durchgeführten Synthese von Ketophenolen aus freiem Phenol mit Hilfe Azychloriden und Eisenchlorid bringen. Bei der Ausführung der Versuche über die Einwirkung von Ferrichlorid auf die Ester des Phenols kamen aber doch die Vorzüge der Verwendung von Estern statt der freien Phenole zur Geltung, auf die zuerst O. Doebner<sup>14</sup> bei Ketonsynthesen mit Anwendung von Zinkchlorid, eingehend aber später K. Fries und G. Finck<sup>15</sup> hinwiesen, die dadurch das ergiebige Verfahren zur Herstellung von Ketophenolen mit Hilfe der Phenolester und Aluminiumchlorid schufen.

Bisher wurde Zinkchlorid, dann Aluminiumchlorid zur Überführung der Phenolester in Ketophenole angewendet, wir glaubten nun eine Lücke auszufüllen, wenn wir die Einwirkung von Eisenchlorid auf Ester des Phenols prüften. Es seien im folgenden die Ergebnisse der Versuche angegeben, u. zw.: I. mit Phenylazetat, II. mit Phenylisobutyrat, III. mit Phenylbenzoat.

### I. Versuche mit Phenylazetat.

Phenylazetat wurde dargestellt durch Eintragen von Essigsäureanhydrid in eine Lösung von Phenol in Kalilauge und Destillation des abgeschiedenen Produktes, wobei das Phenylazetat bei 194—195° mit einer Ausbeute von 95% der theoretisch berechneten Menge überging.

Zu 5 g Phenylazetat wurden 5 g sublimiertes Eisenchlorid unter Kühlung zugegeben. Dabei trat unter Erwärmung sogleich Chlorwasserstoffabgabe ein. Das zähflüssige, dunkelgrün gefärbte Reaktionsprodukt erwärmten wir hernach drei Stunden auf dem kochenden Wasserbad, nach der Verbindung mit einem Luftkühlrohr. Zu der fast fest gewordenen Masse gaben wir konz. Salzsäure, erwärmten wieder eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, um etwa noch vorhandenes Azetat vollständig zu verseifen, verdünnten endlich mit Wasser und filtrierten heiß durch ein befeuchtetes Filter. Der teerartige Rückstand wurde noch mehrmals mit Wasser ausgekocht, bis er sich beim Erwärmen nicht mehr verflüssigte und ein poröses kohleartiges Aussehen zeigte.

Aus den vereinigten Filtraten schieden sich nach mehrstündigem Erkaltenlassen orangegefärbte Kristallnadeln ab. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser nach Zugabe von Tierkohle erhielten wir reinweiße Kristalle, die bei 108° schmolzen.

#### Elementaranalyse:

4·115 mg Substanz gaben 10·690 mg Kohlendioxyd und 2·093 mg Wasser.

Ber. für  $C_9H_9O_2$ : C 70·56, H 5·92%.

Gef.: C 70·85, H 5·69%.

<sup>14</sup> O. Doebner und W. Stackmann, Ber. D. ch. G. 10, 1877, S. 1969.

<sup>15</sup> Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 4271.

Der Schmelzpunkt und andere Eigenschaften stehen in vollkommener Übereinstimmung mit dem durch Einwirkung von sublimiertem Eisenchlorid auf freies Phenol und Azetylchlorid erhaltenen *p*-Oxyazetophenon von Nencki und Stoerber<sup>16</sup>, welche das Rohprodukt mit einer Ausbeute von 30% des verwendeten Phenols bekamen, während wir nur 10% des verwendeten Phenylazetates an kristallisiertem Produkt erhielten.

Abänderungen der Versuchsbedingungen ergaben aber, daß sich auch bei Phenylazetat die Ausbeute auf 25% des verwendeten Esters steigern ließ, die wir erreichten, als wir das Reaktionsgemisch nicht auf dem kochenden Wasserbad, sondern im Luftbad, das mit siedendem Methanol nur auf ca. 65° erwärmt wurde, vier bis fünf Stunden erhitzten.

## II. Versuche mit Phenylisobutyrat.

Zur Darstellung von Phenylisobutyrat wurde Isobutyrylchlorid (56 g) zu Phenol (49 g) gegossen und die durch Chlorwasserstoffaustritt sofort nur schwach bemerkbare Reaktion durch Zusatz von einem Tropfen Zinnchlorid<sup>17</sup> verstärkt. Nach eintägigem Stehen schüttelten wir die Flüssigkeit mit verdünnter Kalilauge durch, um Phenol und Isobuttersäure zu binden und nahmen mit Äther das Phenylisobutyrat auf. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Vertreiben des Äthers wurde das Isobutyrylchlorid destilliert. Es ging bei 707 mm Druck zwischen 210—212° über. Die Menge betrug 71.3 g, also 83.4% der in bezug auf Phenol berechneten Menge.

Zum Versuche der Ketophenolbildung wurden 10 g Phenylisobutyrat und 10 g Eisenchlorid (subl.) mit aufgesetztem Luftkühlrohr auf dem kochenden Wasserbad sechs Stunden erwärmt. Das Reaktionsprodukt erwärmten wir, um etwa vorhandene Ester zu verseifen, mit konz. Salzsäure, verdünnten mit viel Wasser und filtrierten heiß von einem braunen, zähflüssigen Rückstand ab. Dieser wurde noch viermal mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate, aus denen sich ölige Tröpfchen ausschieden, wurden mit Äther durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung befreiten wir durch Behandeln mit Sodalösung von Isobuttersäure und von Spuren gelösten Eisenchlorides. Der Rückstand der getrennten ätherischen Lösung wurde einer Wasserdampfdestillation unterzogen.

### *o*-Oxyisobutyrophenon.

Das mit Wasserdampf übergegangene Destillat wurde wieder mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und nach allmählichem Eintragen in ein Fraktionierkölbehen konzentriert. Der im Kölbehen gebliebene Rückstand wurde dann im Vakuum bei 10 mm Druck fraktioniert. Das bis 100° Übergehende, in dem etwas Phenol enthalten war, wurde beseitigt. Erst das bei 110° gewonnene Destillat wurde gesammelt. Es stellte ein farbloses Öl dar, das bisher

<sup>16</sup> l. c. S. 1769. <sup>17</sup> H. Reihlen, Chem. Centr. 1929, I, S. 2235.

nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Proben dieses Öles gaben mit Eisenchloridlösung eine rote Färbung und wurden mit Kalilauge sofort gelb gefärbt. Die Flüchtigkeit mit Wasserdampf, die Rotfärbung mit Eisenchlorid, die gelbe Farbe der Lösung in Kalilauge<sup>18</sup> weisen auf das Vorliegen einer Ortho-Verbindung hin.

Zum Nachweis der Ketogruppe dieses Produktes stellten wir ein Oxim dar. Nach zweistündigem Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit einer gesättigten Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Natriumazetat auf dem Wasserbade fiel das Oxim nach Zugabe von Wasser als Öl aus. Es wurde mit Äther aufgenommen und schied sich nach dem Verdunsten der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung in fester Form ab. Der Rückstand wurde in kochendem Petroläther gelöst und schied sich nach dem Erkalten der Lösung in weißen Kristallnadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 129° lag und auch nach dem Umkristallisieren sich nicht erhöhte. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die für das Oxim eines Oxyisobutyrophenons berechnete Zusammensetzung.

4·512 mg Substanz gaben 0·322 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 715 mm. 24°.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N: N 7·82%.

Gef.: N 7·72%.

Ein Dibromoxyisobutyrophenon erhielten wir durch Lösen des Ketons in Eisessig und tropfenweisen Zusatz von Bromwasser bis zur bleibenden Braunfärbung. Es fielen zuerst zähflüssige Tropfen, die allmählich fest wurden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther bekamen wir fast farblose Kristallnadeln vom Schmelzpunkte 97°.

4·649 mg Bromprodukt gaben 6·382 mg Kohlendioxyd und 1·375 mg Wasser.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: C 37·28, H 3·13%.

Gef.: C 37·44, H 3·31%.

#### *p*-Oxyisobutyrophenon.

Diese Verbindung war in dem bei der Behandlung mit Wasserdampf im Destillationskolben zurückgebliebenen Produkt enthalten. Es wurde in Äther aufgenommen und dieser nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert. Es blieb eine zähe Masse zurück, die nach längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin und öfterem Reiben kristallinisch erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Petroläther erhielten wir farblose Blättchen, die bei 56° schmolzen. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug 16% des angewandten Phenylisobutyrates.

<sup>18</sup> Siehe A. Hantzsch, Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 3093, Hinneigung der Ortho-Oxyketone zur Bildung von „chromo“-Verbindungen.

## Elementaranalyse.

4·498 mg Substanz gaben 12·036 mg Kohlendioxyd und 2·949 mg Wasser.

Ber. für  $C_{10}H_{12}O_2$ : C 73·13, H 7·37%.

Gef.: C 72·98, H 7·34%.

Zur Feststellung, daß in diesem bei 56° schmelzenden Produkt die Hydroxylgruppe zur Ketogruppe in der Parastellung steht, wurde es mit schmelzendem Ätzkali im Nickeltiegel bei 300° erhitzt. Die mit Wasser aufgenommene Schmelze übersättigten wir mit Salzsäure und schüttelten die Lösung mit Äther aus. Aus der ätherischen Lösung haben wir mit Ammonkarbonat die Säure herausgeholt und die vom Äther getrennte Ammonkarbonatlösung nach dem Übersättigen mit Salzsäure wiederum mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers einen kristallinen Rückstand, der nach längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure 50% der zur Schmelze verwendeten Substanz betrug. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhielten wir Kristalle, deren neuerliche Lösung in Wasser mit Eisenchlorid eine blaßbraune Färbung erkennen ließ, während die Mutterlauge der Kristalle mit Eisenchlorid eine eben noch erkennbare Violettfärbung zeigte. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Kristalle lag bei 208°, ein Mischschmelzpunkt mit reiner *p*-Oxybenzoesäure bei 211°.

Der aus den erhaltenen Kristallen mit Äthylalkohol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure hergestellte Äthylester zeigte einen Schmelzpunkt von 113°, der nach dem Vermischen mit reinem *p*-Oxybenzoesäureester nicht erniedrigt wurde. Die Analyse des Äthylesters ergab:

4·840 mg Ester gaben 11·584 mg Kohlendioxyd und 2·605 mg Wasser.

Ber. für  $C_9H_{10}O_2$ : C 65·03, H 6·07%.

Gef.: C 65·27, H 6·02%.

Nach diesen so erhaltenen Ergebnissen ist erwiesen, daß das Oxyisobutyrophenon vom Schmelzpunkte 56° das *p*-Keton, andererseits das mit Wasserdampf flüchtige, dessen Oxim bei 129° schmilzt, das *o*-Keton ist.

### III. Versuche mit Phenylbenzoat.

Phenylbenzoat wurde nach Claisen<sup>19</sup> dargestellt. Wir erhielten dabei aus 10 g Phenol 16 g Rohprodukt, das, einmal aus Alkohol umkristallisiert, schon den Schmelzpunkt des reinen Phenylbenzoates 69° zeigte.

8 g Phenylbenzoat wurden mit 6·8 g Ferrichlorid (subl.) im Kolben mit Luftkühlrohr sechs Stunden auf dem kochenden Wasserbad erwärmt, hernach noch zwei Stunden mit konzentrierter Salzsäure verseift. Das Reaktionsgemisch unterwarfen

<sup>19</sup> Ber. D. ch. G. 27, 1894, S. 3183.

wir dann einer Wasserdampfdestillation, die so lange fortgesetzt wurde, bis das Destillat klar überging.

Das Wasserdampfdestillat haben wir mit Äther ausgeschüttelt und den abgezogenen Äther mit Ammonkarbonatlösung behandelt. In dieser war Benzoesäure vorhanden. Die ätherische Lösung haben wir, um die Phenole herauszuholen, mit Kalilauge durchgeschüttelt. Nach dem Übersättigen der alkalischen Lösung mit Salzsäure wurden die Phenole wieder mit Äther der Lösung entzogen. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung brachten wir nach und nach in einen kleinen Fraktionierkolben, destillierten den Äther auf dem Wasserbade vollständig ab und unterwarfen den Rückstand einer Vakuumdestillation. Dabei ging zuerst etwas Phenol über, dann destillierte bei 10 mm Druck und 200° Außentemperatur im Legierungsbad eine ölige Flüssigkeit über, deren Menge nur gering war. In ihr erschienen bei niedriger Temperatur einzelne Kristalle, die aber nicht faßbar waren, da sie bei Zimmertemperatur wieder verschwanden. Um die Anwesenheit von *o*-Oxybenzophenon sicher nachzuweisen, stellten wir das von P. C o h n <sup>20</sup> beschriebene Dibrom-*o*-oxybenzophenon her. Das gewonnene Bromprodukt zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol scharf den von P. C o h n angegebenen Schmelzpunkt 126°.

4·781 g Bromprodukt gaben 7·712 g Kohlendioxyd und 0·981 g Wasser

4·134 mg Substanz gaben 4·347 mg Bromsilber.

Ber. für  $C_{13}H_8O_2Br_2$ : C 43·84, H 2·27, Br 44·91%.

Gef.: C 43·99, H 2·29, Br 44·85%.

Der nach dem Durchleiten von Wasserdampf zurückgebliebene Rückstand wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht und heiß filtriert. Aus den Filtraten schied sich das *p*-Oxybenzophenon ab. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 28% des angewendeten Phenylbenzoates. Nach dem Umkristallisieren aus heißem verdünntem Alkohol zeigten die erhaltenen Kristalle den für *p*-Oxybenzophenon in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt 134°. Die Analyse bestätigte die Reinheit des Produktes.

4·157 mg Substanz gaben 12·053 mg Kohlendioxyd und 1·817 mg Wasser.

Ber. für  $C_{13}H_{10}O_2$ : C 78·75, H 5·03%.

Gef.: C 78·73, H 4·87%.

Zur besseren Charakterisierung stellten wir folgende Derivate dar, die in der Literatur noch nicht auffindbar waren.

#### Phenylhydrazon des *p*-Oxybenzophenons.

*p*-Oxybenzophenon wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der molaren Menge Phenylhydrazin eine Stunde im Ölbad auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten

<sup>20</sup> Monatsh. Chem. 17, 1896, S. 106, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 105, 1896, S. 106

haben wir das hart gewordene Produkt in Äther gelöst, die Lösung, um ungebundenes Phenylhydrazin zu entfernen, mit wenig Salzsäure durchgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat vom Äther befreit. Der Rückstand wurde aus kochendem Petroläther umkristallisiert. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Petroläther schmolz die Substanz bei 144°.

4·636 mg Substanz gaben 0·423 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 709 mm und 22°.

Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>: N 9·72%.

Gef.: N 9·86%.

#### Semikarbazon des *p*-Oxybenzophenons.

1 g *p*-Oxybenzophenon wurde in wenig Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Lösung von Semikarbazidchlorhydrat 0·8 g und wasserfreiem Kaliumazetat 0·9 g auf dem Wasserbad erwärmt. Da sich keine Ausscheidung zeigte, gaben wir eine dem verwendeten Semikarbazidsalz entsprechende Menge alkoholischer Kalilauge zu und erwärmten wieder. Endlich wurde die warme Lösung von etwas Hydrazodikarbonamid, das sich in geringer Menge gebildet hatte, abfiltriert und abgekühlt. Es schieden sich zuerst ölige Tröpfchen ab, die nach längerem Stehen erstarrten. Durch Umkristallisieren aus kochendem Benzol erhielten wir farblose Kristalle des Semikarbazons, die bei 194° schmolzen. Die Analyse erwies die Reinheit.

2·487 mg Substanz gaben 0·375 cm<sup>3</sup> Stickstoff, bei 711 mm und 24°.

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>: N 16·47%.

Gef.: N 16·23%.

Wenn kurz die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen zusammengefaßt werden, so sei hervorgehoben, daß die Einwirkung von Ferrichlorid auf Phenylazetat im Vergleich zu der auf freies Phenol und Azetylchlorid keinen Vorteil erkennen ließ, daß aber die Einwirkung auf Phenylbenzoat entschieden einen besseren Erfolg gab; denn bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf freies Phenol und Benzoylchlorid konnte Nencki<sup>21</sup> kein Oxybenzophenon erhalten, während wir bei Verwendung des Esters mit Eisenchlorid, sowohl *o*- als auch *p*-Oxybenzophenon erhielten; von letzterem stellten wir das bisher noch nicht in der Literatur erwähnte Phenylhydrazon und Semikarbazon her.

Zu neuen, in der Literatur noch nicht angegebenen Verbindungen führte die Einwirkung von Ferrichlorid auf Phenylisobutyrylat. Es entstand in vorwiegender Menge *p*-Oxyisobutyrophenon, dessen Analyse und Beschreibung angegeben wurde und dessen Stellung durch die Entstehung von *p*-Oxybenzoesäure bei der Kalischmelze sichergestellt werden konnte.

<sup>21</sup> Ber. D. ch. G. 30, 1897, S. 1771.



Daneben bildete sich in geringer Menge das mit Wasserdampf flüchtige *o*-Oxyisobutyrophenon, das ebenfalls bisher noch unbekannt ist, denn die von O. H e r z o g und O. K r u h <sup>22</sup> als *o*-Isopropyloxyphenon mit Reserve angesprochene, bei 64—66° schmelzende Verbindung kann kein *o*-Oxyisobutyrophenon sein, weil das bei niedrigerer Temperatur schmelzen müßte als die entsprechende Paraverbindung, deren Schmelzpunkt bei 56° liegt.

---

<sup>22</sup> Monatsh. Chem. 27, 1900, S. 1102, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (11b) 109, 1900, S. 1102.

---