

## **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

### **Ueber die Einwirkung von Ferrichlorid auf Acylester des Phenols**

**Huber, Hildegard**

**[1930]**



(2877) 20

Ueber die Einwirkung von Ferrichlorid auf Acylester  
des Phenols.

Es sei mir an dieser Stelle  
gestattet Dissertation. die  
mir jederzeit gewährte Unterstützung,  
meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Hildegard Huber.



Ausgeführt im chemischen Institut  
der Leopold - Franzens - Universität  
Innsbruck.

in der Zeit vom November 1928 bis März 193

UB INNSBRUCK



+C196958409

Es sei mir an dieser Stelle  
gestattet, Herrn Prof. K. Brunner für die  
mir jederzeit gewährte Unterstützung,  
meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

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 Dinaphtole.

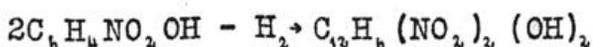
Dianin<sup>1)</sup> teilt mit: "Wird zu einer wässrigen Lösung von Naphthol eine Lösung von Ferrichlorid gebracht, so wird letzteres zu Ferrochlorid reduziert, bis auf zwei Mole Naphthol ein Mol Ferrichlorid verbraucht ist. Nach kurzem Stehen scheidet sich ein fester Körper ab." Die Reaktion wurde quantitativ verfolgt und geht sehr rein nach der Gleichung  $2C_{10}H_8O - H_2 = C_{20}H_{16}O_2$  vor sich.  $\alpha$ -Naphthol liefert rhombische Blättchen F.P. 300°;  $\beta$ -Naphthol vierseitige Prismen F.P. 218°.

H. Walder<sup>2)</sup> hat das Verfahren zur Bildung des  $\beta$ -Dinaphtols verbessert, wobei er eine ätherische Lösung von  $\beta$ -Naphthol mit wasserfreiem Ferrichlorid versetzte. (Auf 100g Naphthol, 160g wasserfreies Ferrichlorid) Nach beendigem Eintragen wurde das Gemisch 30 - 40 Stunden am aufsteigenden Kühler bis zum schwachen Sieden des Aethers erhitzt. Er erhielt 60% der theoretischen Menge.

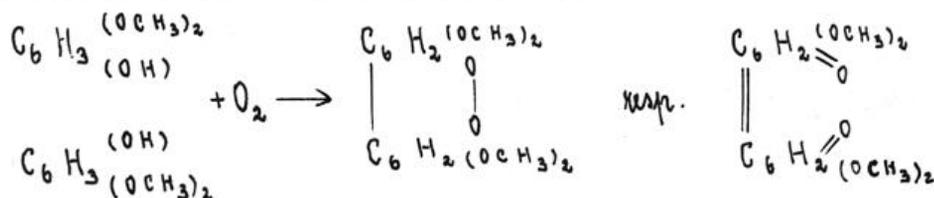
- 
- 1.) Hr. Dianin, Ber. 6, 1252, (1873)
  - 2.) H. Walder, Ber. 15, 2166, (1882)

Mit Phenol selbst wurde eine derartige Verknüpfung der aromatischen Kerne unter Diphenolbildung nur in der Kalischmelze nachgewiesen.<sup>3.)</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>4.)</sup> nach der Gleichung:

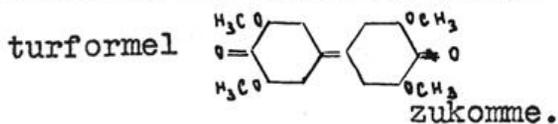


Der Dimethyläther des Pyrogallols gibt bei Behandlung mit Ferrichlorid entsprechend dem Schema:<sup>5.)</sup>

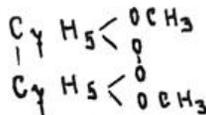


Tetramethoxy-pp'-diphenochinon, Coerulignon oder Cedriret.<sup>6.)</sup>

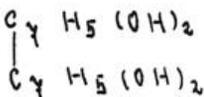
J. Herzig und J. Pollak wiesen darauf hin, dass dem Coerulignon die Strukturformel



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

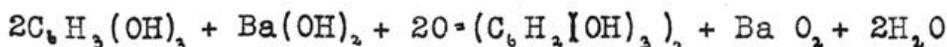


K. Brunner<sup>8.)</sup> konnte aus Toluhydrochinon durch Oxydation in Eisessiglösung mit Braunstein und Schwefelsäure ein Chinhydron des Tetraoxyditolyls herstellen.



- 
- 3.) L. Barth, Liebigs Annalen 156, 93, (1870)
  - 4.) Hr. Goëdstein, Ber. 7, 734, (1874)
  - 5.) A. W. Hofmann, Ber. 11, 335, (1878)
  - 6.) J. Herzig und J. Pollak, Monatshefte für Chemie 25, 504, (1904)
  - 7.) R. Nietzki, Ber. 11, 1278, (1878) Liebigs Annalen 215, 151 (1882)
  - 8.) K. Brunner, Monatshefte für Chemie 10, 174, (1889)

C. Harries<sup>9.)</sup> erkannte, dass Pyrogallol in Baryumhydroxydlösung schon durch die Einwirkung der Luft nach der Gleichung:



in Hexaoxydiphenyl übergehe.

Dass auch ein Homologes des einfachen Phenols durch Oxydationsmittel unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff in ein entsprechendes Diphenylderivat übergehe, konnte K. v. Auwers<sup>10.)</sup> bei der Einwirkung einer Chromtrioxyd-Eisessiglösung auf das *vis. m*-Xylenol erkennen. Dabei entstand nach der Gleichung:  $2C_6H_3(CH_3)_2OH + O_2 = (C_6H_2(CH_3)_2)_2O_2 + 2H_2O$   
3.5.3'.5'.-Tetramethyl - diphenochinon - 4.4'.

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 Bildung von Biphenyl- und Binaphtylderivaten nicht allgemeine Gültigkeit hat, sondern bei welchem je nach den Verhältnissen bei der Oxydation Peroxyde, Aether, oder Biphenyl-derivate entstehen.<sup>11.)</sup>

Die erwähnten Ergebnisse gaben die Veranlassung zu Versuchen, ob Oxydationsversuche mit Estern des Phenols, bei denen die Hydroxylgruppe wenigstens vorübergehend gebunden ist, die Bildung von Peroxyden und Aether nicht zulassen und demnach die Entstehung von Biphenylderivaten zur Hauptreaktion machen.

- 
- 9.) C. Harries, Ber. 35, 2955, (1902)
  - 10.) K. v. Auwers und Th. v. Markovits, Ber. 38, 226, (1905)
  - 11.) R. Pummerer und F. Frankfurter, Ber. 47, 1472, (1914)  
R. Pummerer und E. Cherbuliez, Ber. 47, 2957,  
R. Pummerer und E. Cherbuliez, Ber. 52, 1392, (1919)  
R. Pummerer, Ber. 52, 1403,  
R. Pummerer und E. Cherbuliez, Ber. 52, 1414,  
R. Pummerer und D. Melamed und H. Puttfarcken, Ber. 55, 3116, (1922)

Es wurde in Verfolgung dieser Annahme die Einwirkung von wasserfreiem Ferrichlorid auf die Ester: Phenylacetat, Phenylisobutyrat und Phenylbenzoat bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Einwirkungsdauer ausgeführt.

Es sei aber gleich von vorneherein hervorgehoben, dass es in keinem Falle gelungen ist, Biphenylderivate aus den Reaktionsprodukten zu isolieren, sondern dass immer nur Produkte der Acylwanderung in den Benzolkern erhalten wurden.

Der Eintritt von Acylen in den Benzolkern ist wohl zuerst von F. Merz<sup>42)</sup> durch Erhitzen einer Mischung von Benzol oder Naphthalin mit Benzoylchlorid nach Zugabe von Zink erreicht worden. Bald hernach war durch die Reaktion von C. Friedel und J. M. Crafts<sup>43)</sup> eine ergiebiger und leichter durchführbare Synthese der hierbei entstehenden Ketone durch die Anwendung von Aluminiumchlorid gegeben.

Bei Phenolen versagte jedoch die Friedel-Crafts'sche Reaktion wegen des durch die Bildung von Nebenprodukten nachteiligen Einflusses der Hydroxylgruppen. O. Doebner<sup>44)</sup> hat dann alsbald mit seinen Schülern durch die Verwendung von Estern statt der freien Phenole mit Acylchloriden durch Erwärmen mit Zinkchlorid Ketone der verwendeten Ester in fassbaren Mengen erhalten, mit besserem Erfolg als bei dem Doebnerschen Verfahren gelingt, wie L. Gattermann<sup>45)</sup> fand, die Ketonbildung, wenn Phenoläther mit Säurechloride der Einwirkung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung in der Ausführung der Friedel-Crafts'schen Reaktion ausgesetzt werden.

---

12.) S. Grucarevic und F. Merz, Ber. 6, 1238, (1873)

13.) C. Friedel und J. M. Crafts, Journal für pr. Chemie 16, 233, (1877)  
Ref. zu Compt. Rend. 84, 1392 u. 1450, (1877)

14.) O. Doebner und W. Stackmann, Ber. 10, 1969, (1877)

15.) L. Gattermann, Ber. 22, 1129, (1889)

L. Gattermann<sup>16.)</sup> hat mit einigen Schülern nach diesem Verfahren aus Anisol mit Acetylchlorid p-Acetoanisol, mit Benzoylchlorid und Isobutyrylchlorid die entsprechenden Ketone in guter Ausbeute hergestellt. Da die Ketophenoläther durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° - 150° nach Smith<sup>17.)</sup> oder besser, wie Gattermann<sup>18.)</sup> später fand, durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid, ohne Verlust der Ketogruppe die Alkylgruppe abspalten, so war dadurch eine vorteilhafte Methode zur Herstellung der Phenoläther gegeben.

Bald hernach fand Nencki<sup>19.)</sup>, dass durch Säurechloride bei Gegenwart von wasserfreiem Ferrichlorid aus Benzol oder selbst aus freien Phenolen Ketverbindungen entstehen.

Ein Jahr hernach hat E. Behn<sup>20.)</sup> ein Verfahren patentiert, mit dem aus freien Phenolen mit Nitrobenzol als Verdünnungsmittel durch Säurechlorid mit Aluminiumchlorid Ketophenole erhalten werden.

Gelegentlich von Versuchen über die synthetische Herstellung von Cumaranonem erkannte Fries<sup>21.)</sup>, dass die direkte Einführung der Chloracetylgruppe in den Phenolkern mit Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid lan nicht so glatt verläuft, wie die indirekte durch Erhitzen des fertig gebildeten Phenylchloracetates mit Aluminiumchlorid. Dieses Verfahren wurde dann im Marburger Universitätsinstitut vielfach zur Herstellung anderer Ketophenole aus Phenolestern benützt.<sup>22.)</sup>

- 
- 16.) L. Gattermann, R. Erhardt und H. Maisch, Ber. 23, 1199, (1890)
  - 17.) A. W. Smith, Ber. 24, 4039, (1891)
  - 18.) C. Hartmann und L. Gattermann, Ber. 25, 3533, (1892)
  - 19.) M. Nencki und E. Stoeber, Ber. 30, 1768, (1897)
  - 20.) R. Behn D.R.P. No. 95901, Jahresber. der Chemischen Technologie (1898) 571
  - 21.) K. Fries und G. Finck, Ber. 41, 4271, (1908)
  - 22.) K. Fries und W. Pfaffendorf, Ber. 43, 215, (1910)

So erhielt Zahn<sup>23.)</sup> durch die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Phenylacetat 30% an o-Oxyacetophenon. K.v. Auwers stellte mit seinen Schülern eine Reihe von Ketophenolen nach dem Verfahren von Fries dar, zur Untersuchung der Beckmannschen Umlagerung von aus solchen Ketonen hergestellten Oxymen.

Vor zwei Jahren hat Rosenmund nach sorgfältigem Studium der Ketophenolbildung das von E. Behn im Jahre 1898 patentierte Verfahren verbessert und eine allgemeine Vorschrift zur Esterumlagerung mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzollösung angegeben.<sup>25.)</sup>

Wenn, wie aus der Voranstehenden Zusammenstellung hervorgeht, die Synthesen von Ketophenolen einerseits aus freien Phenolen und Säurechloriden mit Zinkchlorid, Aluminiumchlorid und Ferrichlorid, andererseits mit Phenolestern mit Zinkchlorid, Aluminiumchlorid durchgeführt wurden; so fehlen noch Versuche ihrer Synthesen aus Phenolestern bei Anwendung von Ferrichlorid. Es seien daher im Folgenden Versuche zur Bildung von Ketophenolen aus Phenolestern bei Anwendung von Ferrichlorid angegeben und zwar:

1. mit Phenylacetat, 2. mit Phenylisobutyrat, 3. mit Phenylbenzoat.

---

23.) Zahn, Ann. Ber. 43, 215, (1910)

24.) K.v. Auwers, M. Lechner und H. Bundesmann, Ber. 58, 56, u. f. (1925)

25.) K.W. Rosenmund und W. Schnurr, Liebigs Annalen, 460, 77, (1928)

Experimentelles.

I. Versuche mit Phenylacetat.

Phenylacetat wurde dargestellt indem Phenol in nicht zu konzentrierter Kalilauge gelöst und mit Essigsäureanhydrid in geringem Ueberschuss in den Phenolester übergeführt wurde. Bei der fraktionierten Destillation ging das Acetat bei 194° - 195° über. Ausbeute 95% der Theorie.

Der so gewonnene Ester wurde nun, wie folgt, weiter verarbeitet. Zu 5g Ester wurden 6g sublimiertes Ferrichlorid unter Kühlung zugegeben. Dabei trat sofort Dunkelgrünfärbung des Esters ein und zugleich unter Erwärmung starke Salzsäureentwicklung. Das zähflüssige Reaktionsgemisch wurde dann 3 Stunden am kochenden Wasserbad erhitzt, wobei noch fortwährend Salzsäure entwickelt wurde. Zudem nun hart gewordenen Reaktionsprodukt wurde conc. Salzsäure zugegeben, um die Acetylgruppe des Esters vollständig abzuspalten und dann eine halbe Stunde am Wasserbad unter Rückflusskühlung gekocht. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, nochmals erwärmt und heiss filtriert. Der theerartige Rückstand wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht, bis er sich beim Erwärmen nicht mehr verflüssigte und poröses kohleartiges Aussehen zeigte. Aus den Filtraten schieden sich nach längerem Stehen orangegefärbte Nadeln aus. Sie wurden aus heissem Wasser unter Zugabe von Tierkohle umkristallisiert. Die so erhaltenen rein weissen Kristalle zeigten den F.P. von 108°.

Ihre Verbrennung ergab: 4,115mg: 10,690mg CO<sub>2</sub>, 2,093mg H<sub>2</sub>O  
gef. 70,85% C 5,69% H; ber. 70,56% C, 5,92% H,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ .

Da Ferrichlorid bei diesem Vorgang zum grossen Teil zu Ferrochlorid reduziert wurde, so schien es nicht unwahrscheinlich, dass sich zufolge der Spaltung  $2C_6H_5OCOCH_3 \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}C_6H_4OC(=O)CH_3 + \frac{1}{2}C_6H_4OCOCH_3$  zunächst Diphenylacetat gebildet habe. Die gefundenen Resultate liessen aber erkennen, dass das Reaktionsprodukt nicht etwa das durch die Abspaltung der Acetylgruppe entstandene Diphenol war, dessen berechnete Werte: C 77,39% und H 5,42% sind, sondern Oxyacetophenon.

Dies war aber schon von Nencki und Stoeber<sup>26.)</sup> aus Acetylchlorid und Phenol bei Gegenwart von Ferrichlorid dargestellt worden. Auch diese erhielten schneeweisse Kristallnadeln vom F.P. 108°.

Die Ausbeute betrug im vorliegenden Falle 10% des angewandten Phenylacetates.

Es wurden nun einige Versuche angestellt bei einer Temperatur von ca. 65°, im Meyerschen Luftbad mit siedendem Methylalkohol, bei verschiedener Einwirkungsdauer. Bei länger dauerndem Erwärmen bis zu 5 Stunden konnte die Ausbeute bis auf 25% gesteigert werden. Auch wurde das Ferrichlorid, um etwa die Reaktion zu mässigen, mit geglühtem Quarzsand vermischt, wobei aber keine besseren Erfolge erzielt wurden.

---

26.) M.Nencki und E.Stoeber, Ber. 30,1769, (1897)

## II. Versuche mit Phenylisobutyrat.

Nach einigen Vorversuchen erkannte ich, dass das Phenylisobutyrat am besten auf folgende Weise gewonnen wird. H. Reihlen<sup>27)</sup> gibt in einem Patente die Herstellung von Estern der Phenole und ihrer Substitutionsprodukte an, wobei er eine kleine Menge eines leichtflüchtigen Metall- oder Metalloidchlorids als Katalysator zugibt. Dies wurde auch bei der Herstellung des Phenylisobutyrats angewandt.

Zu 56g Isobutyrylchlorid wurden 49g Phenol zugegeben und der sofortige Eintritt der Reaktion noch durch Zusatz von einem Tropfen  $\text{Sn Cl}_4$  verstärkt. Nach eintägigem Stehen wurde Phenol und Isobuttersäure mit verdünnter Kalilauge gebunden, mit Aether ausgeschüttelt und der Aetherrückstand destilliert. K.P.  $211^\circ$ - $212^\circ$  bei 707mm. Es wurden 71,3g Rohprodukt, also 83,4% der in Bezug auf Phenol berechneten Menge erhalten.

10g Phenylisobutyrat und 10g Ferrichlorid (sublimiert) wurden 6 Stunden mit aufgesetztem Luftkühlrohr am kochenden Wasserbad erhitzt, dann 2 Stunden mit conc. Salzsäure verseift, mit Wasser verdünnt und heiß filtriert. Der Rückstand wurde noch viermal mit Wasser ausgekocht. Die Filtrate mit den abgeschiedenen öligen Tröpfchen wurden ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumkarbonat durchgeschüttelt, um etwa gelöstes Ferrichlorid zu binden.

---

27.) H. Reihlen, Zentralblatt Bd. I., 2235, (1929)

Der Aetherrückstand wurde einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Der gesamte Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde wieder mit Aether aufgenommen und dieser nach dem Trocknen abdestilliert. Es blieb eine zähe Masse zurück, welche nach längerem Stehen und öfterem Reiben kristallinisch erstarrte. Sie wurde aus Petroläther umkristallisiert, wobei farblose Blättchen vom F.P. 56° erhalten wurden. Die Ausbeute entsprach 16% des angewandten Phenylisobutyrate.

Die Verbrennung ergab: 4,498mg: 12,036mg CO<sub>2</sub>, 2,949mg H<sub>2</sub>O ,  
gefunden, 72,98% C, 7,34%H.

berechnet, 73,13% C, 7,37%H, für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>

Das Wasserdampfdestillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und dieser hierauf mit Ammonkarbonatlösung von Isobuttersäure befreit. Der Aetherrückstand wurde im Vakuum bei 10mm destilliert. Es ging hierbei bei 110° ein wasserhelles, öliges Produkt über, welches trotz langen Stehens niemals kristallisierte.

Endlich wurde aus ihm ein Bromprodukt hergestellt, indem ein Teil des Oeles in Eisessig gelöst und Bromwasser zugegeben wurde. Es bildete sich eine dicklich ölige Abscheidung, die sich dann zu einem Klumpen zusammenballte. Dieser wurde aus Petroläther umkristallisiert, wobei er sich in schönen, fast weissen Kristallnadeln ausschied. F.P. 97°.

Die Verbrennung ergab: 4,649mg: 6,382mg CO<sub>2</sub>, 1,375mg H<sub>2</sub>O.  
gefunden, 37,44%C, 3,31%H.

die berechneten Werte für ein Dibrom-oxyisobutyrophenon sind:

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

Weiters wurde von dem Rest des öligen Rückstandes ein Oxim dargestellt. Die Substanz wurde in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, es fielen ölige Tropfen aus. Das Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert und der Aetherrückstand aus Petroläther umkristallisiert. Die so gewonnenen weissen Kristallnadeln zeigten einen F.P. von 129°.

Ihre Stickstoffbestimmung ergab: 4,512mg: 0,322ccm N(715mm, 24°C) gefunden, 7,72% N, Berechnet, 7,82% N,  $C_{10}H_{13}O_2N$ .

Es lag also ein Oxim eines mit Wasserdampf flüchtigen Oxyisobutyrophenons vor.

Mit dem Oxybutyrophenon vom F.P. 56° wurde eine Kalischmelze vorgenommen, um zu ermitteln, in welcher Stellung die Hydroxylgruppe zur Isobutyrylgruppe stehe.

Es wurden 2g Aetzkali mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet, im Nickeltiegel bis 170° erhitzt und bei dieser Temperatur nach und nach 0,3g Substanz eingetragen. Hierauf wurde langsam bis 300° erhitzt und die Schmelze so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis jede Gasentwicklung aufhörte und alles klar durchgeschmolzen war. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugegeben und die Lösung in verdünnte Salzsäure gegossen. Die saure Lösung wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung hierauf mit Ammonkarbonat durchgeschüttelt. Die mit Salzsäure übersättigte Ammonkarbonatlösung wurde mit Aether extrahiert. Der Aetherrückstand betrug 0,16g. Er wurde aus heissem Wasser umkristallisiert, die so erhaltenen weissen Kristalle zeigten bei 100° getrocknet einen F.P. von 208°. Ein Mischschmelzpunkt mit p-Oxybenzoesäure zeigte 211°.

In der wässrigen Mutterlauge konnte eine geringe Violettfärbung mit Ferrichlorid nachgewiesen werden, in einer Lösung der Kristalle aber war mit Ferrichlorid nur Braunfärbung bemerkbar.

Aus der so gewonnenen p-Oxybenzoesäure wurde noch der Aethylester hergestellt. Die bei 100° getrockneten Kristalle wurden mit absol. Alkohol und einigen Tropfen conc. Schwefelsäure einen Tag auf dem Wasserbad mit Rückflusskühler erhitzt, dann stark mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahiert. Dieser wurde hierauf mit Ammonkarbonatlösung durchgeschüttelt um Reste von etwa unveresteter Säure zu binden. Die aus dem Aetherrückstand erhaltenen Kristalle wurden aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und zeigten einen F.P. von 113°, einen Mischschmelzpunkt mit p-Oxybenzoesäureäthylester von 114°. Der nochmals aus Petroläther umkristallisierte Ester ergab bei seiner Verbrennung: 4,840mg: 11,584mgCO<sub>2</sub>, 2,605mgH<sub>2</sub>O gefunden, 65,27% C , 6,02% H.

berechnet, 65,03% C , 6,07% H, für C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>.

Nach diesen so erhaltenen Ergebnissen kann man mit grosser Sicherheit annehmen, dass das Oxyisobutyrophenon vom F.P. 56° das p-Keton, das mit Wasserdampf flüchtige, dessen Oxim vom F.P. 129° gefunden worden war, jedoch das o-Keton ist. Denn nach den bisherigen Erfahrungen bilden sich bei der Acylumlagerung der Phenole immer nur p- und p-Derivate.

### III. Versuche mit Phenylbenzoat.

Phenylbenzoat wurde nach Claisen<sup>28.)</sup> auf folgende Art dargestellt. Zu 10g Phenol, das in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben am Wasserbad erwärmt wurde, brachte ich zunächst die Hälfte der Claisens Vorschrift entsprechenden Menge Kaliumkarbonat und liess durch den Kühler etwas von dem Gemisch von 15g Benzoylchlorid und 5g Benzol zufließen. Es konnte sofort eine starke Salzsäureentwicklung wahrgenommen werden. Hierauf wurde noch der Rest von Kaliumkarbonat zugegeben und nach und nach die gesamte Mischung von Benzoylchlorid und Benzol zugegossen. Dieses Reaktionsgemisch wurde eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, bis schliesslich kein Salzsäuredampf mehr nachgewiesen werden konnte. Das Benzol wurde vertrieben, dann Wasser zugesetzt und, ohne zu erwärmen, geschüttelt. Nach einigem Stehen konnte die kristallisierte Abscheidung abgesaugt werden. Die Ausbeute betrug 16g Rohprodukt, also 74% der in Bezug auf Phenol theoretisch berechneten Menge. Der F.P. der aus Alkohol umkristallisierten Substanz war 69°.

8g Phenylbenzoat wurden mit 6,8g Ferrichlorid (sublimiert) 6 Stunden auf dem Wasserbad mit Steigrohr erhitzt, hierauf 2 Stunden mit conc. Salzsäure verseift. Das Gemenge wurde dann einer Wasserdampfdestillation unterworfen und diese solange fortgesetzt, bis das Destillat klar überging und kein Phenol mehr nachgewiesen werden konnte.

---

28.) L. Claisen, Ber. 27, 3182, (1894)

Der Rückstand wurde heiss filtriert und das harzige Produkt mehrere Male mit Wasser ausgekocht. Aus den Filtraten schied sich das p-Oxybenzophenon ab. Die Ausbeute betrug 28,5% des angewandten Phenylbenzoats. Das p-Oxybenzophenon wurde aus wässrigem Alkohol umkristallisiert und zeigte einen F.P. von 134°.

Seine Verbrennung ergab: 4,157mg: 12,053mg CO<sub>2</sub>, 1,817mg H<sub>2</sub>O, gefunden, 78,73% C, 4,87% H.

berechnet, 78,75% C, 5,09% H, für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>.

Zur näheren Charakterisierung stellte ich folgende, bisher noch nicht dargestellte Derivate des p-Oxybenzophenons dar.

#### Semicarbazon des p-Oxybenzophenons.

Ein Gramm p-Oxybenzophenon wurde in wenig Alkohol gelöst und dazu die wässrige Lösung von 0,8g Semicarbazidchlorhydrat und 0,9g wasserfreiem Kaliumacetat gegeben. Dieses Gemisch wurde auf dem Wasserbad längere Zeit erwärmt, doch zeigte sich keinerlei Ausscheidung, hierauf wurde 1ccm alkoholische Kalilauge zugegeben und wieder erwärmt. Es bildete sich eine geringe kristallisierte Ausscheidung, die abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen wurde. Die Kristalle zeigten einen F.P. von 237° und begannen sich bei 206° zu zersetzen unter Veränderung der Farbe. Es dürfte dies wahrscheinlich Hydrazodicarbonamid gewesen sein, dass sich durch langes Erwärmen aus dem Semicarbazid gebildet hat. Nach langem Stehen und mehrmaligem Erwärmen bildete sich eine ölige Abscheidung die kristallisierte. Aus Benzol zweimal umkristallisiert zeigten die Kristalle im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet einen F.P. von 194°.

Ihre Stickstoffbestimmung ergab: 2,487mg: 0,3753ccm N (711mm, 24°C).

Gefunden, 16,23% N, berechnet, 16,47% N, für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.

Phenylhydrazon des p-Oxybenzophenons.

1g p-Oxybenzophenon wurde in 5g Alkohol gelöst und 0,6g Phenylhydrazin zugegeben. Es wurde dann kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, doch zeigte sich keinerlei Ausscheidung. Hierauf wurde im Ölbad bei 160° eine Stunde erhitzt und noch heiss ins Vacuum gegeben, um das Lösungsmittel ganz zu vertreiben. Das in der Kälte hart gewordene Reaktionsgemisch wurde in Aether gelöst, mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt doch schied sich aus der salzsauren Lösung durch Zugabe von Kalilauge kein freies Phenylhydrazin ab. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Aethers in den Vacuumexsiccator gestellt. Der Aetherrückstand wurde mehrmals mit Petroläther ausgekocht, wobei sich aus den Filtraten ein kristallinischer Körper abschied, der nochmals aus Petroläther umkristallisiert den F.P. 144° zeigt. Seine Stickstoffbestimmung ergab: 4,536mg: 0,4233ccm N (709mm 22°) gefunden, 9,856% N, berechnet, 9,723% N,  $C_{14}H_{11}ON_2$ .

Das Wasserdampfdestillat wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung hierauf mit Ammonkarbonatlösung. Aus dieser Ammonlösung konnte durch Ansäuern mit Salzsäure Benzoesäure in Freiheit gesetzt werden. Die von der Ammonkarbonatlösung getrennte ätherische Lösung, welche die Phenole enthalten musste, wurde, um diese herauszuholen, mit Kalilauge durchgeschüttelt, vom Aether getrennt und die alkalische Lösung dann angesäuert. Durch Ausschütteln mit Aether wurden dann die Phenole aufgenommen, der Rückstand der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung wurde dann einer Vacuumdestillation unterworfen; dabei ging zuerst etwas Phenol über, bei 200° Aussentemperatur im Legierungsbad destillierte eine braune ölige Flüssigkeit über, die teilweise kristallisierte.

In der Wärme verschwanden jedoch die weissen Kristalle. Ein Teil des öligen Destillats wurde mit warmem Wasser aufgenommen und Bromwasser zugesetzt. Das so erhaltene Bromprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert und zeigte einen F.P. von 126°.

Seine Verbrennung ergab: 4,781 mg: 7,712 CO<sub>2</sub>, 0,981 H<sub>2</sub>O

gefunden, 43,99% C, 2,29% H,

berechnet, 43,84% C, 2,27% H, für C<sub>13</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.

Es lag also ein o-Oxybenzophenon vor, für dessen Dibromkörper als F.P. 126° angegeben ist.

Wenn kurz die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengefasst werden, so sei hervorgehoben, dass die Einwirkung von Ferrichlorid auf das P h e n y l a c e t a t keine anderen Ergebnisse geliefert hat als die, welche Nencki bei der Einwirkung von Ferrichlorid auf Phenol und Acetylchlorid erhalten hat.

Durch die Einwirkung von Ferrichlorid auf P h e n y l b e n z o a t konnte das schon durch Nencki durch die Einwirkung von Ferrichlorid auf Phenol und Benzoylchlorid bekannte p-Oxybenzophenon in solcher Reinheit erhalten werden, dass auch die bisher nicht bekannten Verbindungen, nämlich das " Semicarbazon und Phenylhydrazon des p-Oxybenzophenons " dargestellt wurden, deren Analysen und Schmelzpunkte angegeben sind. Neben dem p-Oxybenzophenon war hier aber auch das o-Oxybenzophenon entstanden, von dem Nencki nichts schrieb. Die Verbindung selbst konnte nicht in kristallisierter Form erhalten werden, doch konnte man durch das daraus dargestellte Bromprodukt, dessen Schmelzpunkt und Analyse angeführt sind, sicher auf Anwesenheit von o-Oxybenzophenon schliessen.

Zu neuen bisher nicht in der Literatur angegebenen Verbindungen führt die Einwirkung von Ferrichlorid auf P h e n y l i s o b u t y r a t . Dabei entstand in vorwiegender Menge p-Oxyisobutyrophenon, dessen Analyse und Beschreibung angegeben werden konnten und dessen Stellung durch die Kalischmelze erwiesen wurde. Dabei wurde in guter Ausbeute, in Bezug auf das der Schmelze unterworfenen p-Oxyisobutyrophenon, p-Oxybenzoesäure erhalten, die durch Schmelzpunkt und den aus ihr gebildeten Aethylester, der ebenfalls durch Mischschmelzpunkt untersucht und analysiert wurde, nachgewiesen werden konnte. Neben dem p-Oxyisobutyrophenon wurde auch ein mit Wasserdampf flüchtiges o-Oxyisobutyrophenon erhalten, das zwar in kristallisiertem Zustande nicht gewonnen werden konnte, aber durch die Darstellung und Analyse seines Oxims und Dibromkörpers sichergestellt wurde.