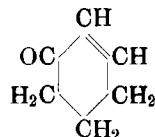


372. E. Knoevenagel: Ueber eine Synthese von Phenolen mittels Acetessigester.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

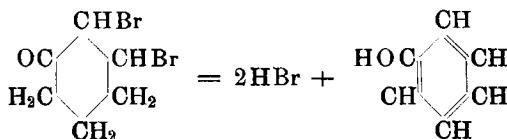
Vor Kurzem berichtete ich über Condensationen von Acetessigester mit Aldehyden¹⁾, bei denen Körper entstanden, welchen der Kekulé'sche Campherring:



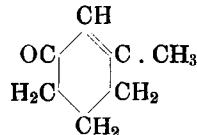
zu Grunde liegt.

Mit der näheren Untersuchung dieser Körper beschäftigt, liess ich Brom auf dieselben einwirken und fand dabei, dass sie in der Kälte zwei Atome Brom glatt addiren und sehr unbeständige Dibromadditionsprodukte liefern, wie dies bereits Hagemann beim 3-Methyl- Δ_2 -keto-R-hexen²⁾ beobachtete.

Diese Dibromadditionsprodukte zeigen nun beim längeren Stehenlassen in der Kälte, oder noch besser beim Erwärmen auf dem Wasserbade ein auffallendes Verhalten: Sie gehen unter starker Bromwasserstoffentwicklung in Phenole über, deren Entstehung aus den Dibromiden durch folgende Gleichung verdeutlicht wird:

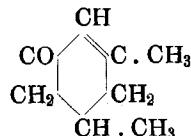


Auf diese Weise gelang es, aus dem 3-Methyl- Δ_2 -keto-R-hexen:



m-Kresol vom Siedepunkte 201—202° darzustellen, welches beim Behandeln mit überschüssigem Brom in das charakteristische Tribrom-m-kresol vom Schmelzpunkt 81—82° überging.

Aus dem 3,5-Dimethyl- Δ_2 -keto-R-hexen:



¹⁾ Diese Berichte 26, 1085.

²⁾ Diese Berichte 26, 884.

entstand mit derselben Leichtigkeit *s*-Xylenol vom Siedepunkte 220—221° und Schmelzpunkte 64°, aus welchem durch Brom das Tribrom-*s*-xylenol von 165° Schmelzpunkt erhalten wurde.

Die Einwirkung von Brom auf die Keto-*R*-hexene ist besonders geeignet, die bisherige Ansicht über ihre Constitution zu befestigen. Als Ketone wurden diese Körper früher schon von Hagemann und auch von mir durch ihr Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin charakterisiert; ihre ungesättigte und ihre ringförmige Natur ist am besten durch das beschriebene Verhalten gegen Brom erwiesen.

Die Umsetzungen, welche diese Keto-*R*-hexene durch Brom erleiden, erinnern an die Einwirkung von Jod auf Campher, wobei das dem Campher entsprechende Phenol, das Carvacrol, sich bildet.

Ich hoffe bald unter Anderem auch darüber berichten zu können, wie sich Brom gegen ein Isomeres des Camphers, das von mir dargestellte 3-Methyl-5-isopropyl- Δ_2 -keto-*R*-hexen¹⁾ verhält.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

373. Heinrich Biltz: Ueber die Einwirkung von Chloral auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Einwirkung von Chloral auf Benzol scheint je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Resultaten zu führen. Alph. Combes²⁾ erhielt auf Zusatz von Aluminiumchlorid zu einem Gemisch von Chloral mit viel Benzol eine Verbindung eines Moleküls Phenyl-dichloracetaldehyd mit einem Molekül Salzsäure als ölige Flüssigkeit, die sich im Vacuum unzersetzt destilliren liess³⁾. Eine Wiederholung der Versuche, bei der ich durch Hrn. Rottmann unterstützt worden bin, ergab in der That bei der Fractionirung ein dickes, schwach gelbliches Oel, das bei einem Druck von 12 mm bei 160—165° siedete. Die Analyse, die bei der Schwerverbrennlichkeit der Substanz grosse Schwierigkeiten machte, ergab Werthe, die auf die Combes'sche Formel deuteten. Da sich bei der Reaction jedoch be-

¹⁾ Diese Berichte 26, 1085.

²⁾ A. Combes, Compt. rend. 98, 678.

³⁾ Der bei weiterer Behandlung des hieraus isolirten Phenyl-dichloracet-aldehyds mit Benzol und Aluminiumchlorid erhaltene Körper vom Schmelzpunkt 205° ist höchst wahrscheinlich nicht Triphenyläthan sondern Tetraphenyläthan: einmal sind keine Reactionen des Körpers, die für ein Triphenyläthan sprechen, angegeben, es spricht der hohe Schmelzpunkt dagegen, dass das nächst höhere Homologe des Triphenylmethan vorliegt, und schliesslich entsteht, wie die folgenden Zeilen zeigen, Tetraphenyläthan leicht aus Chloral und Benzol.