

68. K. Auwers und F. Winternitz: Ueber cyclische Ketone aus Chloroform und Phenolen.

(Eingegangen am 11. Januar 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Bereits vor längerer Zeit¹⁾ hat der Eine von uns mitgetheilt, dass die Reimer'sche Reaction, auf Pseudocumenol angewandt, als Hauptproduct nicht den Oxyaldehyd, $C_6H(CH_3)_3(OH).CHO$, liefert, sondern einen alkaliunlöslichen, chlorhaltigen Körper, dessen empirische Formel sich von der des Oxyaldehyds durch den Ersatz eines Sauerstoffatoms gegen zwei Chloratome ableitet. Die damaligen und späteren²⁾ Versuche zur Aufklärung der Constitution dieser Verbindung führten zu keinem bestimmten Ergebniss, dagegen gelang es, aus dem *as.-o*-Xylenol ein analoges Chlorderivat zu gewinnen³⁾.

Wir haben nunmehr festgestellt, dass anscheinend alle in Parastellung alkylierten Phenole in der angegebenen Weise mit Chloroform und Alkali zu reagiren vermögen, denn wir erhielten derartige chlorirte Substanzen aus *p*-Kresol, *as.-m*-Xylenol und Mesitol, die sämmtlich wie das früher untersuchte Pseudocumenol und das *as.-o*-Xylenol ein Methyl in Parastellung zum Phenolhydroxyl enthalten. Auch das Dibrompseudocumenol liess sich mit Leichtigkeit in ein alkaliunlösliches Chlorderivat verwandeln. Dagegen konnten aus dem gewöhnlichen Phenol und *o*-Kresol nur äusserst geringe Mengen chlorhaltiger Oele gewonnen werden, die keine nähere Untersuchung gestatteten, und bei der Verarbeitung von *p*-Xylenol konnte überhaupt keine Bildung chlorirter Reactionsproducte beobachtet werden.

Auch Phenole, die wie Pikrinsäure und *symm.*-Tribromphenol in Parastellung zum Hydroxyl wohl einen Substituenten, aber kein Alkyl enthalten, liefern nach unseren bisherigen Beobachtungen keine derartigen Producte.

Die Thatsache, dass die fraglichen Chlorderivate nur aus paraalkylierten Phenolen entstehen, erinnert daran, dass das Gleiche auch für die Bildung der Chinole gilt: nur paraalkylierte Phenylhydroxylamine lagern sich zu Chinolen um, und nur paraalkylierte Phenole lassen sich durch Salpetersäure zu Chinolen oxydiren⁴⁾.

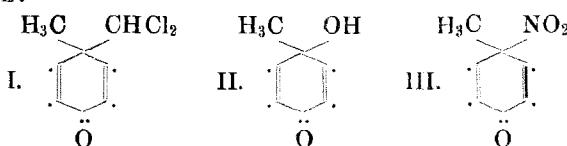
Es liegt daher nahe, diesen Chlorderivaten eine Constitution zuschreiben — Formel I —, nach der sie als cyclische Ketone und

¹⁾ Diese Berichte 17, 2976 [1884]; 18, 2655 [1885].

²⁾ Diese Berichte 29, 1109 [1896]. ³⁾ Diese Berichte 32, 3598 [1899].

⁴⁾ Vergl. die vorhergehenden Mittheilungen.

Verwandte der Chinole (II) und der zugehörigen Nitroketone (III) erscheinen:

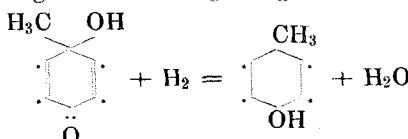


Diese Formel ist schon früher als wahrscheinlich betrachtet worden, nachdem durch die Untersuchungen Symbole wie

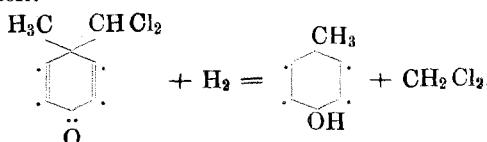


und ähnliche mit Sicherheit ausgeschlossen worden waren, doch konnte ein bestimmter Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung nicht erbracht werden. Dies ist uns jetzt auf Grund der Beobachtungen, die inzwischen über das chemische Verhalten der Chinole und verwandter Körper gesammelt worden sind, gelungen.

Bekanntlich lassen sich die Chinole und ein Theil ihrer Derivate mit grösster Leichtigkeit zu den zugehörigen Phenolen reduzieren, z. B.



Frühere Reductionsversuche mit den fraglichen Chlorkörpern waren wegen ungeeigneter Versuchsbedingungen nicht befriedigend verlaufen; behandelt man aber diese Substanzen mit Zinkstaub und Eisessig, dann werden auch sie nach dem analogen Schema in Phenole verwandelt:



So liefert beispielsweise das aus Chloroform und Pseudocumenol entstandene Product bei der Reduction Pseudocumenol zurück; das gleichzeitig dabei gebildete Methylenchlorid haben wir bis jetzt nur durch den Geruch identifizieren können, doch sollen diese Versuche in grösserem Maassstabe wiederholt werden.

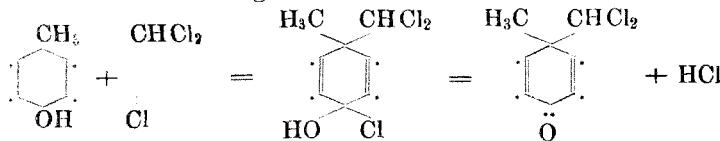
Bemerkenswerth ist, dass bei diesem Reductionsprocess eine einfache Kohlenstoffbindung gelöst wird.

Wenn auch noch weitere Untersuchungen über diese Chlorderivate wünschenswerth sind, so ist doch bereits jetzt unseres Erachtens ein Zweifel an der aufgestellten Constitutionsformel so gut wie ausge-

schlossen. Dafür, dass in diesen Verbindungen tatsächlich cyclische Ketone vorliegen, spricht auch ihr hervorragendes Krystallisationsvermögen, das, wie an anderem Orte bemerkt, charakteristisch für alle derartigen Ketone ist. An Grösse, Schönheit und Flächenreichtum der Krystalle übertreffen sogar diese Chlorderivate vielfach die verwandten Substanzen¹⁾.

Bemerkenswerth ist die geringe Reactionsfähigkeit des Halogens in diesen Verbindungen, die schon in deren Beständigkeit gegen kochende Laugen zu Tage tritt. Auch gegen organische Basen, Natriumacetat und ähnliche Agentien verhalten sich die Chloratome indifferent, wie überhaupt diese Körper durch ihre grosse Beständigkeit gegen chemische Eingriffe ausgezeichnet sind.

Die Entstehung dieser Ketone ist offenbar, ähnlich wie dies für die Bildung der Chinole und Nitroketone aus halogenirten Phenolen gilt, auf einen Additionsprocess zurückzuführen, der in diesem Falle vermutlich der Gleichung

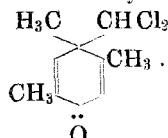


entspricht.

Die Bildung dieser Chlorderivate ist somit gleichfalls durch die eigenhümliche Fähigkeit paraalkylirter Phenole bedingt, im Gegensatz zu anderen Phenolen mit besonderer Leichtigkeit Anlagerungsproducte zu bilden. Diese Sonderstellung jener Phenole hat sich im Laufe der letzten Jahre bei den verschiedensten Gelegenheiten bemerkbar gemacht; es dürfte daher von Interesse sein, systematische Untersuchungen über das Additionsvermögen paraalkylirter Phenole anzustellen.

Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

2.4.5.-Trimethyl-4-dichlormethyl-1-ketodihydrobenzol,



Die Darstellung dieser bereits früher beschriebenen Verbindung vom Schmp. 96.5° wurde insofern abgeändert, als nach Beendigung der Reaction zwischen Pseudocumenol, Chloroform und Alkali die

¹⁾ Bei der aus *p*-Kresol und Chloroform entstehenden Verbindung ist inzwischen die Darstellung eines Semicarbazons und anderer, die Ketonnatur des Körpers beweisender Condensationsproducte gelungen.

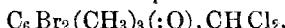
Flüssigkeit nicht angesäuert, sondern das entstandene chlorirte Keton direct mit Wasserdampf abgetrieben wurde. Mit den Wasserdämpfen geht auch etwas unverändertes Pseudocumenol über, von dem das Keton durch Verreiben mit Natronlauge befreit wird.

Den früheren Angaben über das chemische Verhalten dieser Verbindung ist hinzuzufügen, dass sie auch gegen Natriumacetat, Essigsäureanhydrid und Aluminiumchlorid sehr beständig ist.

Dagegen liess sich der Körper durch längeres Kochen mit Zinkstaub und Eisessig ohne Schwierigkeit reduciren. Um das hierbei entstehende Methylenechlorid nachzuweisen, wurden die während der Reaction entweichenden Dämpfe erst zur Befreiung von Essigsäure und Wasser durch ein Gefäss mit Natronkalk und dann in eine stark gekühlte Vorlage geleitet. In dieser bildete sich ein feiner Beschlag, der deutlich den Geruch des Methylenchlorids besass; weitere Identifizirungsversuche waren durch die geringe Menge der Substanz ausgeschlossen.

Das Reactionsgemisch wurde darauf mit Soda neutralisiert und mit Wasserdampf behandelt. Unverändertes Keton liess sich in dem Destillat nicht nachweisen, dagegen ein Körper von Phenolcharakter, der für sich und mit Pseudocumenol gemischt bei 69° schmolz und auch alle übrigen Eigenschaften dieses Phenols besass.

Das Dibromderivat des besprochenen Ketons,



entsteht, wenn man Dibrompseudocumenol vom Schmp. 149° in der gleichen Weise wie das Stammphenol mit Chloroform und Alkali behandelt.

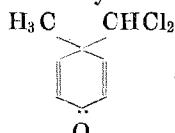
Aus Petroläther krystallisiert der Körper in derben Prismen, die bei $99-100^{\circ}$ schmelzen und in jeder Beziehung dem bromfreien Körper sehr ähneln.

0.1036 g Sbst.: 0.1807 g AgCl + AgBr.

$C_{10}H_{10}OCl_2Br_2$. Ber. Halogensilber 175.9. Gef. Halogensilber 174.4.

In welchem Verhältniss diese Verbindung zu dem isomeren Körper vom Schmp. 147° steht, der durch Bromirung des bei 96.5° schmelzenden Ketons früher¹⁾ erhalten worden ist, bleibt noch zu untersuchen.

p-Methyl-dichlormethyl-ketodihydrobenzoic acid.



20 g *p*-Kresol und 40 g Aetznatron wurden in 1 L Wasser gelöst, am Rückflusskühler gekocht und allmälig mit 40 g Chloroform

¹⁾ Diese Berichte 29, 1109 [1896].

versetzt. Nach 3-4 Stunden leitete man Wasserdampf durch die Lösung, machte das Destillat alkalisch und nahm das ungelöst gebliebene Keton in Aether auf. Nach dem Verdunsten des getrockneten ätherischen Auszuges hinterließ ein Oel, das in einer Kältemischung erstarrte.

Aus Petroläther scheidet sich das Keton in feinen Nadeln aus, wenn man die Lösung stark abkühlt. Die Verbindung schmilzt bei 55° , ist in allen organischen Mitteln leicht löslich und ähnelt dem analogen, aus Pseudocumenol entstehenden Keton; nur dessen hervorragendes Krystallisierungsvermögen scheint sie nicht zu besitzen.

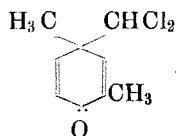
0.0908 g Sbst.; 0.1348 g AgCl.

$C_8H_8OC_2$. Ber. Cl 37.18. Gef. Cl 36.73.

Nach dem Abtreiben des Ketons wurde die Reaktionsflüssigkeit stark angesäuert und abermals mit Wasserdampf behandelt. Aus dem Destillat konnte mit Hilfe von Natriumbisulfit der bereits von Tiemann und Schotten¹⁾ auf diesem Wege gewonnene Homosalicylaldehyd, $C_6H_3(CH_3)(OH).CHO$, vom Schmp. 56° erhalten werden.

Als α -Kresol in genau der gleichen Weise mit Chloroform und Natronlauge behandelt wurde, erhielt man im ersten Destillat ein Gemisch von unangegriffenem Kresol und einem widerlich riechenden Oele. Man versetzte mit Alkali, schüttelte mit Aether durch und dunstete den Auszug ein. Hierbei blieben so geringe Mengen eines chlorhaltigen Oels zurück, dass Versuche zur Reinigung aussichtslos waren, und von einem analogen Verlauf der Reaction wie beim ν -Kresol nicht die Rede sein kann.

2,4-Dimethyl-4-dichlormethyl-1-ketodihydrobenzol,



as.-m-Xylenol verhält sich gegen Chloroform und Alkali wie das Pseudocumenol und liefert ein chlorhaltiges Keton, das jedoch, ähnlich wie beim *as.-o-Xylenol*, zunächst stark durch ölige Producte verunreinigt ist. Bei unseren Versuchen schieden sich aus dem mit Wasserdampf übergetriebenen und mit Alkali und Aether gereinigten Oel erst nach langem Stehen bei niedriger Temperatur Krystalle aus, die durch vorsichtiges Waschen mit Ligroin von den anhaftenden, ölig gebliebenen Anteilen getrennt wurden. Durch Krystallisation aus

¹⁾ Diese Berichte 11, 773 [1878].

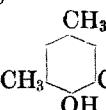
Petroläther konnte alsdann der Körper in reinem Zustand gewonnen werden.

Das Keton bildet derbe Krystalle und ist in jeder Beziehung dem homologen Keton aus Pseudocumenol sehr ähnlich. Schmp. 56°.

0.1525 g Sbst.: 0.2130 g AgCl.

$C_9H_{10}OCl_2$. Ber. Cl 34.63. Gef. Cl 34.56.

Bei der zweiten Behandlung des zuvor angesäuerten Reactionsgemisches mit Wasserdampf ging ein Aldehyd über, der in der gebräuchlichen Weise mit Natriumbisulfit gereinigt und dann aus Ligroin umkristallisiert wurde. Da er mit Wasserdampf flüchtig war und sich mit der für *o*-Oxyaldehyde charakteristischen gelben Farbe in Laugen löste, lag in ihm offenbar der Dimethylsalicylaldehyd von der

Formel  vor. Zu einer Analyse reichte die erhaltene

Substanzmenge nicht aus. Der Schmelzpunkt lag bei 119—120°.

Aus *p*-Xylenol entsteht, wie schon eingangs erwähnt wurde, kein Keton, denn das aus der alkalischen Reactionsflüssigkeit mit Wasserdampf übergetriebene Destillat war vollständig chlorfrei. Nach dem Ansäuern wurde ein Destillat erhalten, das, neben unverändertem *p*-Xylenol, geringe Mengen eines Körpers enthielt, der bei 154° schmolz. Auf eine Analyse und nähere Untersuchung musste auch in diesem Falle verzichtet werden.

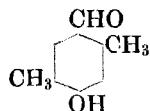
In weit grösserer Menge war ein nicht flüchtiger Aldehyd entstanden, der sich beim Erkalten der Flüssigkeit in langen, weissen Nadeln ausschied, nach dem Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol bei 129—130° schmolz und mit Phenylhydrazin ein in glänzenden Schuppen krystallisirendes Phenylhydrazen gab.

0.2110 g Sbst.: 0.5536 g CO_2 , 0.1360 g H_2O .

$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 72.00, H 6.67.

Gef. » 71.53, » 7.16.

Die Verbindung stellt den Dimethyl-*p*-oxybenzaldehyd der Formel



dar, der, wie wir nachträglich bemerkten, bereits von Gattermann und Steckhan¹⁾ erhalten worden ist und nach ihren Angaben bei 132—133° schmilzt.

¹⁾ Steckhan, Inaug.-Diss., Heidelberg 1900, S. 16.

Wesentlich an diesem Versuch ist der Nachweis, dass die Reimer'sche Reaction beim *p*-Xylenol nicht zur Bildung einer chlorhaltigen Substanz führt.

Wie Pseudocumenol liefert auch das isomere Mesitol ein chlorirtes Keton, doch bilden sich auch in diesem Falle andere Producte, die die Isolirung des Ketons sehr erschweren. Wegen der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials wurde daher auf die Reindarstellung des Ketons verzichtet; dass wirklich ein Chlorderivat entstanden war, bewies eine Analyse des von Chloroform befreiten, allerdings noch sehr unreinen Rohproducts, die einen Gehalt von 22.9 pCt. Chlor, statt ber. 32.4 pCt., ergab.

Greifswald, Chemisches Institut.

69. Robert Kahn: Ueber Derivate der 3-Nitroptalsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Akademie Münster.]

(Eingegangen am 4. Januar 1902.)

Im Hinblick auf die vor Kurzem erschienenen Abhandlungen von Bogert und Boroschek¹⁾, sowie von Seidel²⁾ sehe ich mich genöthigt, die bisherigen Resultate einer noch nicht vollendeten Arbeit, die das gleiche Stoffgebiet zum Gegenstand hat, im Auszug zu veröffentlichen. Eine ausführliche Mittheilung wird nach Beendigung der Untersuchung erscheinen.

Beim Abbau des Phtalimids durch unterbromigsäure Alkalien kann immer nur ein und dieselbe Anthranilsäure entstehen, gleichgültig, welche der beiden Carbonylgruppen eliminiert wird. Alle monosubstituirten Phtalimide dagegen können unter der Einwirkung desselben Agens zwei verschiedene stellungsisomere Anthranilsäurederivate liefern, je nachdem die eine zu dem Substituenten in Metastellung befindliche Carbonylgruppe austritt oder die andere, die zu ihm in Ortho- oder Para-Stellung steht. Da die Theorie über den wahrscheinlichen Verlauf der Reaction nichts voraussehen lässt, stellte ich mir die Aufgabe, die in Frage kommenden Vorgänge zu untersuchen.

¹⁾ Journal Amerie. Chem. Soc. 23, 740 [1901].

²⁾ Diese Berichte 34, 4351 [1901].