

dieser Beziehung dem *O*-Benzoat des *p*-Oxybenzamids, während das Benzoysalicylamid nach den Versuchen von Titherley unter gleichen Bedingungen nicht weniger als drei Benzoylgruppen aufnehmen kann, da sofort nach dem Eintritt in die Hydroxylgruppe Wanderung an den Stickstoff erfolgt und dadurch am Sauerstoff Platz für ein neues Benzoyl wird.

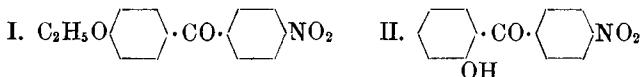
Hrn. Dr. E. Rietz spreche ich für seine Mitarbeit bei diesen Versuchen meinen besten Dank aus.

Greifswald, Chemisches Institut.

**499. K. Auwers und E. Rietz: Über die Verseifbarkeit von Äthern aromatischer Oxyketone.**

(Eingegangen am 29. Juli 1907.)

Es ist früher<sup>1)</sup> berichtet worden, daß bei der Kondensation von Phenol mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid neben dem normalen Reaktionsprodukt, dem Äthyläther des 4'-Nitro-4-oxybenzophenons (I), in geringerer Menge das freie 4'-Nitro-2-oxybenzophenon (II) entsteht. Zur Erklärung des Reaktionsver-



laufs hatte man angenommen, daß der Eintritt des Säurerestes bei dieser Friedel-Crafts-Gattermannschen Synthese nicht ausschließlich in *o*-, sondern z. T. auch in *p*-Stellung erfolge, und daß die Äther aromatischer *o*-Oxyketone leichter verseifbar seien als die isomeren *p*-Derivate.

Bei Versuchen, die zu anderen Zwecken unternommen wurden, haben wir Gelegenheit gehabt, uns von der Richtigkeit der zweiten Annahme an einem besonders auffallenden Beispiel zu überzeugen und dies hat uns dann weiter dazu geführt, einige vergleichende Versuche über die Verseifbarkeit der Äther aromatischer *o*-, *m*- und *p*-Oxyketone anzustellen, da hierüber widersprechende Angaben in der Literatur vorlagen.

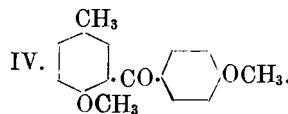
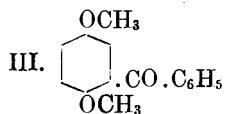
Einerseits fanden nämlich Graebe und Ullmann<sup>2)</sup>, daß bei dem Versuch, den Körper  $\left( \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right) \cdot \text{CO} \cdot \left( \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right)$  nach der Gattermannschen Methode darzustellen, bereits vollständige Verseifung des Äthers zu

<sup>1)</sup> Auwers, diese Berichte **36**, 3893 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **29**, 824 [1896].

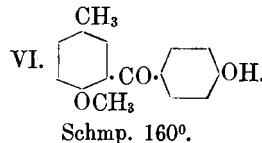
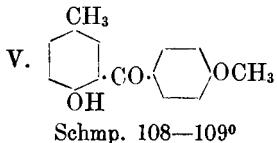
freiem *o*-Oxybenzophenon eintritt, während bei der gleichen Reaktion die isomeren Äther der *m*- und *p*-Reihe nach den Beobachtungen von Ullmann und Goldberg<sup>1)</sup> nicht angegriffen werden.

Im Gegensatz dazu hat kürzlich H. Kauffmann<sup>2)</sup> angenommen, daß bei der partiellen Verseifung der Verbindung III die zum Benzoyl metaständige Methoxylgruppe verseift werde, die orthoständige dagegen erhalten bleibe. Er stützt sich dabei auf die Tatsache, daß der entstandene Monomethyläther durch Behandlung mit Dimethylsulfat leicht wieder in den ursprünglichen Dimethyläther zurückverwandelt werden kann, während in zahlreichen Fällen beobachtet worden ist, daß sich orthoständige Hydroxylgruppen unter den üblichen Bedingungen nur schwer oder gar nicht alkylieren lassen.



Besonders eingehend haben wir uns mit dem Keton IV beschäftigt. Dieser Körper läßt sich, ähnlich wie die Kauffmannsche Substanz, durch Aluminiumchlorid nicht vollständig verseifen, sondern die Reaktion bleibt immer bei der Bildung einer monomethylierten Verbindung stehen, die selbst bei 220° von Aluminiumchlorid nicht angegriffen wird. Dagegen wird das andere Methyl so leicht abgespalten, daß bei der Synthese des Dimethyläthers aus *p*-Kresolmethyläther und Anissäurechlorid regelmäßig in ungefähr gleicher Menge das Monomethylderivat entsteht.

Daß dem Produkte der partiellen Verseifung die Formel V zukommt, konnte dadurch bewiesen werden, daß man den isomeren Äther VI durch Kondensation von *p*-Kresolmethyläther mit *p*-Nitrobenzoylchlorid und Ersatz der Nitrogruppe durch Hydroxyl synthetisch gewann.



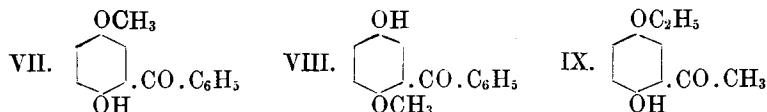
Der Äther VI ließ sich mit größter Leichtigkeit zum freien Dioxyketon verseifen, das auch auf anderem Wege erhalten werden konnte.

Im Verein mit den oben angeführten Tatsachen beweisen diese Versuche, daß unter gleichen Bedingungen regelmäßig die Äther aro-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2811 [1902]. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 344, 46 ff. [1906].

matischer *o*-Oxyketone leichter verseift werden als die analogen *p*-Verbindungen, die von Kauffmann vermutete Parallelität zwischen schwieriger Bildung und schwieriger Verseifbarkeit bei diesen Verbindungen so mit nicht besteht.

Daß der von Kauffmann erhaltene Monomethyläther des 2.5-Dioxybenzophenons wirklich der Formel VII und nicht der Formel VIII



entspricht, geht aus seinem kryoskopischen Verhalten hervor, denn er liefert, wie erwartet, in Lösungen von *p*-Dibrombenzol völlig normale Gefrierpunkterniedrigungen, während nach zahlreichen Analogien die isomere *m*-Verbindung die bekannten kryoskopischen Anomalien aufweisen würde<sup>1)</sup>?).

Nachträglich haben wir gefunden, daß ähnliche Beobachtungen schon an den entsprechenden Derivaten des 2.5-Dioxyacetophenons gemacht worden sind.

R. Behn<sup>3)</sup> gibt an, daß bei der Kondensation des Hydrochinon-diäthyläthers mit Acetylchlorid nach der Friedel-Craftsschen Methode vier Körper entstehen: das freie »Hydrochinonmethylketon« (2.5-Dioxyacetophenon), dessen Diacetat, dessen Diäthyläther und ein Monoäthyläther vom Schmp. 55°, für den der Autor die Formel IX als wahrscheinlich bezeichnet.

Diese Vermutung hat sich als zutreffend erwiesen, denn v. Kostanecki, Levi und Tambor<sup>4)</sup> haben später den gleichen Äther — Schmp. 57° — auf anderem Wege gewonnen und seine Konstitution bewiesen.

Auch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf den fertigen Diäthyläther des Dioxyacetophenons erhielt Behn den gleichen Monoäthyläther.

Ähnliches hat Behn ferner bei den entsprechenden Methylverbindungen festgestellt.

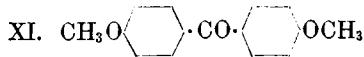
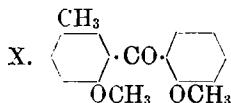
<sup>1)</sup> Vergl. besonders Auwers und Betteridge, Ztschr. f. physikal. Chem. **32**, 39 [1900].

<sup>2)</sup> Einer gefälligen brieflichen Mitteilung von Hrn. H. Kauffmann entnehme ich, daß auch er jetzt dem Monomethyläther die Formel VII erteilt, da er inzwischen beobachtet hat, daß entsprechend in dem Dimethyläther des Nitrohydrochinons das Methoxyl in *o*-Stellung zur Nitrogruppe leichter verseift wird als das andere.

<sup>3)</sup> Inaug.-Diss., Rostock 1897, S. 16 ff.

<sup>4)</sup> Diese Berichte **32**, 328 [1899].

Versuche mit den Äthern einer Reihe anderer Dioxyketone, die hier nicht im einzelnen mitgeteilt werden sollen, führten zu ähnlichen Ergebnissen, wenn auch die Unterschiede in der Verseifbarkeit weniger stark ausgeprägt waren. So ließ sich z. B. die Verbindung X schon bei 100° leicht und glatt durch Aluminiumchlorid verseifen, während der bereits bekannte Dimethyläther von der Formel XI bei 120—130° nur langsam, bei 200° dagegen rasch gespalten wurde.



Erwähnt sei noch, daß in manchen Fällen eine Entscheidung darüber, ob bei der Verseifung eines Dialkyläthers das freie Dioxyketon oder dessen Monoalkyläther entstanden ist, bei den oft nur geringen Unterschieden in der prozentischen Zusammensetzung der Körper durch Bromierung des fraglichen Produktes erbracht werden kann. Die freien Phenole nehmen bei vorsichtiger Bromierung in Eisessiglösung fast immer so viele Bromatome auf, als sie ortho- und paraständige Wasserstoffatome besitzen, während ihre Äther meist weniger hoch bromiert werden. Diese Regel scheint jedoch nicht ausnahmslos zu gelten und ist daher mit Vorsicht zu benutzen.

#### Experimentelles.

**2,4'-Dimethoxy-5-methyl-benzophenon.** 8 g Anissäurechlorid und 6 g *p*-Kresolmethyläther in 30 g Schwefelkohlenstoff wurden mit 8 g Aluminiumchlorid einige Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Nach der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nahm man die entstandenen Produkte in Äther auf und schüttelte diese Lösung mehrfach mit verdünnter Natronlauge. Nach dem Eindunsten des Äthers hinterließ eine feste, gelbliche Substanz, die aus Ligroin in langen, weißen Nadeln krystallisierte und der Analyse zufolge das normale Produkt der Reaktion, ein Dimethyläther, war.

0.1337 g Sbst.: 0.3690 g CO<sub>2</sub>, 0.0748 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.0, H 6.3.

Gef. » 75.2, » 6.2.

Leicht löslich schon in der Kälte in Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, mäßig in Alkohol, noch weniger in Ligroin. Schmp. 69—70°.

**2-Oxy-4'-methoxy-5-methyl-benzophenon.** Aus den alkalischen Auszügen der ätherischen Lösung fällte Kohlensäure ein gelbes, krystallinisches Produkt, das sich leicht aus verdünntem Alkohol umkristallisieren ließ und sich in der Folge als der Monomethyläther von der angegebenen Konstitution erwies.

0.1880 g Sbst.: 0.5101 g CO<sub>2</sub>, 0.1017 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.4, H 5.8.

Gef. » 74.0, » 6.0.

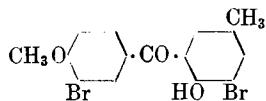
Gelbliche Blättchen vom Schmp. 108—109°. Im allgemeinen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie beim Dimethyläther.

Als der Körper in eisessigsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur bromiert wurde, schieden sich beim Erkalten schöne gelbe Nadelchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig konstant bei 168—169° schmolzen. Die Analysen zeigten, daß zwei Atome Brom eingetreten waren.

0.0911 g Sbst.: 0.0858 g AgBr. — 0.1234 g Sbst.: 0.1151 g AgBr.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 40.0. Gef. Br 40.1, 39.7.

Nach Analogien ist dem Körper die Formel



zu erteilen.

Leicht löslich in kaltem Äther und Chloroform, sowie warmem Benzol; mäßig in heißem Eisessig; schwer in Alkohol und Ligroin.

Um den Methyläther zu verseifen, erhitzte man ihn nach einander je einen Tag lang mit Aluminiumchlorid auf 100°, 120°, 160° und 220°, erhielt jedoch jedesmal das unveränderte Ausgangsmaterial zurück.

#### 2-Oxy-4'-nitro-5-methyl-benzophenon und sein Methyläther.

Rohes *p*-Nitrobenzoylchlorid aus 25 g Säure, 21 g *p*-Kresolmethyläther, 30 g Aluminiumchlorid und 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden einige Stunden gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, worauf man die Reaktionsprodukte wie oben aufarbeitete und trennte.

Der alkaliunlösliche Teil, der Methyläther des Oxyketons, krystallisiert aus Ligroin in goldglänzenden Blättchen, schmilzt bei 101—102° und ist in den meisten Mitteln leicht löslich, mäßig in Äther, Alkohol und Ligroin.

0.2147 g Sbst.: 10.5 ccm N (24°, 761 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. N 5.2. Gef. N 5.5.

Das bereits bekannte freie Phenol wurde aus den alkalischen Auszügen des Reaktionsproduktes gewonnen und zeigte den von Auwers und Bette-ridge<sup>1)</sup> angegebenen Schmp. 142—143°.

#### 2-Oxy-4'-amido-5-methyl-benzophenon und sein Methyläther.

Der oben beschriebene Methyläther ließ sich mit Zinnchlorür und Salzsäure zu dem entsprechenden Amin reduzieren, doch waren die Ausbeuten sehr schlecht. Besseré Ergebnisse erhielten wir bei Verwendung von alkoholischem Schwefelammonium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3892 [1903].

20 g Nitroderivat (Schmp. 101—102°) löste man in Alkohol, fügte 20 ccm konzentriertes Ammoniak hinzu, leitete in die am Rückflußkühler siedende Flüssigkeit einen Tag lang Schwefelwasserstoffgas ein, filtrierte vom reichlich ausgeschiedenen Schwefel, destillierte den größten Teil des Alkohols ab und nahm den Rückstand in Äther auf. Nachdem die letzte Menge Alkohol durch Schütteln mit Wasser aus der ätherischen Lösung entfernt und diese durch Ätzkali getrocknet worden war, schied sich beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff das salzaure Salz der Base als voluminöser Krystallbrei aus. Durch andauerndes Verreiben mit verdünnter Natronlauge gewann man aus dem Salz die freie Base als eine krümelige Masse, die aus Benzol umkrystallisiert wurde.

Der Methyläther des Amidoketons bildet feine Nadelchen vom Schmp. 152°, die sich leicht in Alkohol und Eisessig lösen, mäßig in Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

0.2170 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N$ . Ber. N 5.8. Gef. N 6.1.

Die Reduktion des freien Nitrophenols zur Base erfolgte noch schwerer, denn selbst nach dreitägigem Einleiten von Schwefelwasserstoff waren noch beträchtliche Mengen des Nitrokörpers unverändert. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah im allgemeinen in ähnlicher Weise, nur wurde die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und das Amido-phenol aus der Lösung, die beim Verreiben seines Chlorhydrats mit Natronlauge entstanden war, durch Kohlensäure gefällt.

Das Amido-oxyketon krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in Blättchen, schmilzt bei 137° und wird von den meisten Lösungsmitteln leicht aufgenommen, jedoch nur mäßig von Benzol und schwer von Ligroin.

0.1446 g Sbst.: 7.8 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$ . Ber. N 6.2. Gef. N 6.3.

#### 2,4'-Dioxy-5-methyl-benzophenon und dessen 2-Methyläther.

Zur Umwandlung des amidierten Äthers vom Schmp. 152° in das zugehörige Phenol löste man die Base in ungefähr 20-prozentiger Schwefelsäure, erhitzte die Flüssigkeit durch Einleiten von Wasserdampf zum Sieden und ließ dazu die berechnete Menge Nitritlösung fließen. Mach dem Erkalten nahm man das ausgeschiedene Gemisch von erstarrter brauner Substanz und weißen Krystallen in Natronlauge auf, füllte mit Schwefelsäure und krystallisierte den Körper schließlich aus Benzol um.

0.1278 g Sbst.: 0.3478 g  $CO_2$ , 0.0705 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{14}O_3$ . Ber. C 74.4, H 5.8.  
Gef. » 74.2, » 6.1.

Glänzende Blättchen vom Schmp. 160°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, mäßig in Benzol, schwer in Ligroin.

Nicht nur der höhere Schmelzpunkt unterscheidet diesen Methyläther von der oben beschriebenen isomeren, bei 108—109° schmelzenden Verbindung, sondern auch seine Verseifbarkeit, denn bei 150° — wahrscheinlich schon bei niedrigerer Temperatur — wird er glatt in das beiden Äthern zugrunde liegende Dioxyketon verwandelt, das bei 150—151° schmilzt und aus Benzol in feinen, gelblich gefärbten Nadelchen krystallisiert. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die seines Äthers.

0.1128 g Sbst.: 0.3035 g CO<sub>2</sub>, 0.0564 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 73.7, H 5.3.

Gef. » 73.4, » 5.6.

Die gleiche Verbindung erhält man, wenn man das Amidooxyketon (Schmp. 137°) in genau derselben Weise wie dessen Äther diazotiert und verkocht.

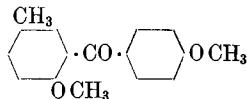
Im Gegensatz zu dem Äther vom Schmp. 108—109° liefert das Dioxyketon in essigsaurer Lösung ein Tribromderivat.

0.0900 g Sbst.: 0.1090 g AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>. Ber. Br 51.6. Gef. Br 51.5.

Gelbe Nadelchen aus Eisessig. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, mäßig in Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin. Schmp. 211.5—212.5°.

Zur Darstellung des in der Einleitung erwähnten Ketons



kondensierte man das nach Angaben von E. Fischer und Slimmer<sup>1)</sup> gewonnene Chlorid der Methylsalicylsäure mit *p*-Kresolmethyläther. Von der Reindarstellung der Verbindung wurde abgesehen, vielmehr das ölige Reaktionsprodukt direkt einen Tag lang mit Aluminiumchlorid auf 100° erwärmt. Um zu entscheiden, ob in der entstandenen, alkalilöslichen Substanz das freie, zweiwertige Phenol oder ein Monomethyläther von ihm vorliege, behandelte man sie, gleichfalls ohne weitere Reinigung, in Eisessig mit Brom. Beim Erkalten schieden sich gelbe Krystalle aus, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig unter vorhergehendem Erweichen bei 190° schmolzen.

Eine Brombestimmung ließ erkennen, daß der Körper drei Atome Brom enthielt, also nach dem in der Einleitung Gesagten ein Derivat des freien

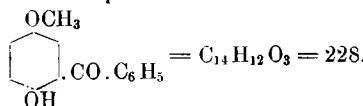
Dioxyketons war, dem die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \text{---} \text{Br}$  zu erteilen ist.

0.1200 g Sbst.: 0.1451 g AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>. Ber. Br 51.6. Gef. Br 51.5.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2585 [1903].

Kryoskopische Untersuchung des Kauffmannschen Ketons  
in *p*-Dibrombenzol.



Lösungs- mittel g	Substanz g	Beobachtete Erniedrigung in Graden	Mol 100 auf 1 Mol Lösungsmittel	Ge- fundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theor. Mol.-Gew. in Prozenten
20.0	0.3716	0.982	1.92	235	+ 2.9
20.0	0.7756	2.013	4.01	239	+ 4.8
20.0	1.1938	3.059	6.18	242	+ 6.1

Greifswald, Chemisches Institut.

**500. F. W. Semmler und Alfred Hoffmann: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Untersuchungen über das Sesquiterpen Cedren).**

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juli 1907.)

Bisherige Untersuchungen über das Cedren<sup>1)</sup>.

Mit dem Namen »Cedren« bezeichnet man ein Sesquiterpen, das verschiedenen Ursprungs sein kann. Im wesentlichen haben wir das in der Natur vorkommende »natürliche Cedren« zu unterscheiden von dem »künstlichen Cedren«; letzteres wird aus Sesquiterpenalkoholen  $C_{15}H_{26}O$  gewonnen. Es soll an dieser Stelle nicht erörtert werden, ob das natürliche und künstliche Cedren identisch sind.

Zum Vorkommen des natürlichen Cedrens ist zu bemerken, daß es bisher mit Sicherheit nur im Cedernholz nachgewiesen wurde. Das Cedernholz stammt von *Juniperus virginiana*, von einer nordamerikanischen Conifere; das Cedernholz wird unter anderm zur Bleistiftfabrikation verwendet. Das Öl aus diesem Holz wird durch Wasserdampfdestillation zu 2.5—4.5 % gewonnen und dient im eingedickten Zustande als Immersionsflüssigkeit in der Mikroskopie. Wegen seines billigen Preises dient das Cedernholz als Verfälschungs-

<sup>1)</sup> Vergl. Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. II, S. 207, und Alfred Hoffmann, Inaug.-Diss., Berlin 1907.