

344. S. Grucarevic und V. Merz: Ketone aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden.

(Eingegangen am 24. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Der Eine von uns hat früher zusammen mit Hrn. Kollarits gezeigt¹⁾, dass aromatische Säuren und Kohlenwasserstoffe, wenn sie mit wasserentziehenden Agentien erhitzt werden, direct Ketone liefern. Diese Reaction legte Versuche nahe, um Ketone auch aus Säurechloriden und Kohlenwasserstoffen zu erhalten. Da eine directe Wechselwirkung nicht stattfindet, so bot nach den vorliegenden Erfahrungen u. a. Aussicht auf Erfolg das Insspielziehen einer fremden Reaction, um vielleicht so durch chemischen Anstoss den erwünschten Process herbeizuführen.

Zunächst gelegen war die Erprobung des von Zincke für die Synthese von aromatischen Kohlenwasserstoffen gefundenen Verfahrens²⁾. Wir haben in der That durch Erhitzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden zusammen mit Metallen verschiedene Ketone erhalten und in diesen Ber VI, 60 eine erste Notiz gegeben. Zincke theilte hierauf mit³⁾, dass er solche Versuche mit Benzol, Toluol und Chlorbenzoyl angestellt habe; indessen war hier das Resultat ein nur wenig günstiges,

Wir lassen unsere Versuche folgen.

α - und β -Naphthylphenylketon.

Erhitzt man Chlorbenzoyl und Naphtalin mit Zink, so beginnt um etwa 170—180° eine lebhafte Gasentwicklung; bald entweichen Ströme von Salzsäure; die zunächst helle Reactionsmasse dunkelt rasch und wird in kurzer Zeit fast undurchsichtig. Wurden nicht grosse Quanta genommen, so ist die Reaction nach etwa 30—40 Minuten vollendet; die Chlorwasserstoffentwicklung hat dann aufgehört, der stechende Chlorbenzoylgeruch ist verschwunden und durch einen mehr oder minder bittermandelölartigen Geruch ersetzt worden. Erkalte bildet die Reactionsmasse ein zähflüssiges Oel, welches, wenn nicht viel überschüssiges Naphtalin da ist, erst nach langer Zeit erstarrt. Die Reactionsmasse wurde, behufs der Verarbeitung auf Keton, ohne weiteres destillirt. Zuerst versiedete das überschüssige Naphtalin, oberhalb 300° folgte ein röthlichgelbes, nach bitterm Mandeln riechendes Oel, zuletzt entwichen gelbe empyreumatische Dämpfe und hinterblieb kohligler Rückstand.

Das vorerwähnte Oel fängt gewöhnlich erst nach einigen Tagen zu krystallisiren an; schliesslich erstarrt es fast vollständig. Man

¹⁾ Diese Ber. VI, 536.

²⁾ Diese Ber. IV, 298. Ann. Chem. u. Pharm. 159, 367.

³⁾ Diese Ber. VI, 137.

braucht indessen nicht so lange zu warten. Das Oel wird ohne weiteres in Aether gelöst und dann Weingeist zugesetzt; beim Abdunsten entstehen feste Krusten aus dicken, mit Flächen der Pyramidenzone combinirten Prismen, welche so eingezwängt sind, dass Bechergläser nicht selten reissen. Die ersten Mutterlaugen von den Prismen geben wieder solche Krystalle, die spätern überdies feine Nadeln, die letzten auch ölige Theile, welche jedoch nach und nach erstarren; ihre Lösung in Aether-Weingeist liefert neue Krystallisationen — gewöhnlich Mischungen von Nadeln und Prismen.

Die Prismen überwiegen bei weitem, weshalb die ersten Krystallisationen nur aus ihnen bestehen. Uebrigens zeigen die Prismen einen Stich in's Gelbliche oder Grauliche, der einem auch wiederholten Umkrystallisiren nicht leicht vollständig weicht; schliesslich muss destillirt werden. Man erhält derart ein fast farbloses Oel, welches einige Zeit flüssig bleibt, dann aber unter Bildung weisser Warzen erstarret.

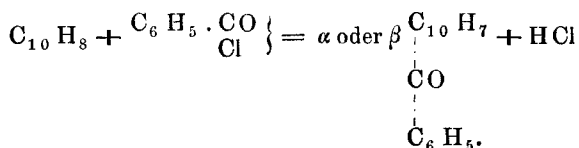
Werden die Warzen in Aether-Weingeist gelöst, so krystallisiren beim Abdunsten farblose Prismen, welche mit dem in diesen Ber. VI, 541 geschilderten α -Naphtylphenylketon, α -C₁₀H₇·CO·C₆H₅, durchaus übereinstimmen. Schmelzpunkt beiderseits 75,5°.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	87.51	87.93
Wasserstoff	5.44	5.17

Die von den spätern Mutterlaugen neben den Prismen abgeschiedenen Nadeln lassen sich durch Absieben, dann durch Umkrystallisiren, wenn auch nur mühsam, rein erhalten. Sie zeigten alle Eigenthümlichkeiten des β -Naphtylphenylketons. Schmelzpunkt, wie normal, 82°.

	Gefunden.
Kohlenstoff	87.33
Wasserstoff	5.22

Das Chlorbenzoyl liefert also mit Naphtalin, ebenso wie die Benzoessäure, beide theoretisch denkbare Naphtylphenylketone — ein Unterschied ist insofern vorhanden, als weniger β -Verbindung entsteht:



Die Ausbeute an Ketonen aus Chlorbenzoyl und Naphtalin hängt besonders von der Menge des angewandten Zinks ab. War die Menge irgendwie beträchtlich, so wird die Reaction ungemein stürmisch, die Reactionsmasse liefert nur wenig Destillat, dagegen viel kohligen Rückstand; auch will das Destillat kaum krystallisiren, und ist die Ausbeute

an Keton eine überhaupt sehr schlechte. Bei wenig Zink sind die Resultate günstiger. Am besten wird die Naphtalin-Chlorbenzoylmischung zunächst in's Sieden gebracht, worauf man ein Paar linsengrosse Zinkfragmente einwirft oder auch einen kurzen feinen Zinkstreifen an einem Kupferdraht einführt. Unter solchen Umständen ist die Reaction zwar lebhaft, doch nicht stürmisch; bei der Destillation bleibt fast kein Rückstand; auch krystallisirt man das ölige Destillat aus Aether-Weingeist leicht und sehr reichlich.

Die Ausbeute an oberhalb 300^o destillirtem Oel betrug mehr als das Gewicht vom angewandten Chlorbenzoyl. Derart gaben 50 Grm. Chlorbenzoyl bei überschüssigem Naphtalin 60 Grm. Oel, 100 Grm. c. p. 120 Grm., 200 Grm. 230 Grm. Oel u. s. w. — Die Zusammensetzung des Oels war annähernd diejenige eines Naphtylphenylketons. Gefunden 87.08 und 5.29 Proc. Kohlenstoff und Wasserstoff, ber. 87.93 und 5.17 pCt. Es entstehen also circa 70 Proc. von der theoretischen Ketonmenge; daraus erhält man etwa die Hälfte an reinem α -Keton.

Wir wollen noch erwähnen, dass ganz ähnliche Resultate, wie mit Zink, auch mit Eisen erzielt werden.

Da der Wasserstoff in der Naphtalinreihe verhältnissmässig leicht ersetzbar ist, so war eine directe Wechselwirkung von Chlorbenzoyl und Naphtalin nicht undenkbar. Ein erster Versuch fiel negativ aus, bei einem zweiten Versuche unter etwas andern Umständen und mit anderm Chlorbenzoyl erfolgte eine lebhafte Wechselwirkung. Es zeigte sich bald, dass das letztere Chlorbenzoyl etwas Benzoesäure und von einer Phosphorverbindung enthielt. Reines Chlorbenzoyl wirkt auch bei stundenlangem Sieden auf Naphtalin nicht ein; gleich unwirksam ist Chlorbenzoyl, das nur Benzoesäure oder nur fünffach Chlorphosphor enthält; sind aber die beiden Körper gleichzeitig vorhanden, so erfolgt beim Erhitzen eine lebhafte Reaction und entweicht viel Chlorwasserstoff. Aus der Reactionsmasse wurde nach demselben Verfahren wie früher namentlich viel α -Naphtylphenylketon erhalten. Schmelzpunkt 75.5^o.

	Gefunden.
Kohlenstoff	87.85
Wasserstoff	5.46.

Es veranlasst also auch hier ein chemischer Act — wahrscheinlich die Bildung von Chlorbenzoyl und Phosphoroxychlorid — einen zweiten Act, die Ketonsynthese.

Die Ausbeute an Keton ist abermals insbesondere abhängig von der Menge der inducirenden Agentien. Hat man verhältnissmässig viel Benzoesäure und fünffach Chlorphosphor genommen (immerhin

noch sehr geringe Mengen), so verläuft die Reaction rasch und stürmisch; bei der Destillation bleibt massenhaft kohligter Rückstand und wird nur wenig öliges Destillat erhalten, das wiederum bloß sehr schwierig krystallisirt. Setzt man dagegen zur siedenden Naphtalin-Chlorbenzoylmischung kaum mehr als Spuren von fünffach Chlorphosphor und Benzoesäure, so geht die Reaction resp. Salzsäureentwicklung langsam vor sich; sie muss 1 bis 2 mal durch neue Spuren der genannten beiden Stoffe wieder aufgefrischt werden und ist, wenn man die rechten Verhältnisse getroffen hat, erst nach 8 bis 10 Stunden vollendet (Bittermandelölgeruch). Derart wird die Ausbeute an Keton eine recht ergiebige. Beispielsweise geben 40 Grm. Chlorbenzoyl und 50 Grm. Naphtalin (starker Ueberschuss) circa 54 Grm. öliges Destillat von annähernd der Zusammensetzung des Naphtylphenylketons; aus dem Oel wurden 26 Grm. reines α -Keton gewonnen.

Das α -Naphtylphenylketon dürfte wohl das am leichtesten erhältliche aromatische Keton sein.

α -Dinaphtylketon.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde α -Chlornaphtoyl mit überschüssigem Naphtalin in's Sieden gebracht, dann ein ganz feiner Zinkstreifen eingeführt. Ueberschüssiges Zink ist hier wo möglich noch schädlicher, wie bei der Darstellung der Naphtylphenylketone. Bald entwich sehr reichlich Salzsäure; nach etwa $\frac{3}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Stunden war aller stechende Geruch verschwunden und die Reaction vollendet. Die Reaktionsmasse wurde destillirt; sie entliess zunächst das unveränderte Naphtalin, weit oberhalb 300° folgte ein braunes Oel, welches bald sehr zähe wurde und nach einiger Zeit zur grauen krystallinischen Masse erstarrte. Auf 40 Gramm α -Chlornaphtoyl wurden beispielsweise 31 Grm. solchen Destillats erhalten. In der Retorte blieb stets ziemlich viel kohligter Rückstand. Die graue Masse wurde in wenig warmem Chloroform gelöst, dann überflüssiger Aether-Weingeist zugesetzt; bald entstand eine cohärente Krystallisation von kleinen gelblichgrauen, durch Pyramidenflächen zugespitzten Prismen. Aus der Mutterlauge der Prismen schossen wieder solche Krystalle an, daneben erschienen, und zwar zum Theil in die Hauptkrystalle eingebettet, röthliche Schüppchen; die letzten Mutterlauge secernirten dunkle harzige Substanz. Die Schüppchen lassen sich durch Abschleimmen zum Theil entfernen, ihre völlige Beseitigung durch Umkrystallisiren gelingt nur schwierig. In der ersten resp. Hauptkrystallisation kommen die Schüppchen in der Regel nicht vor.

Die oben erwähnten gelblichgrauen Prismen, das Hauptprodukt der Reaction, wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether-Weingeist, schliesslich aus Weingeist farblos und rein erhalten. Sie schmolzen wie das in diesen Ber. VI, 544 beschriebene α -Dinaphtyl-

keton, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$, bei 135° ; überhaupt waren die Eigenschaften und auch die Zusammensetzung dieselben.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	89.06	89.36
Wasserstoff	5.21	4.96

Die Ausbeute an α -Dinaphtylketon ist zwar nicht gross, aber immerhin beträchtlicher, wie bei der Darstellung aus α -Naphtoesäure und Naphtalin. Es wurde etwa $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des angewandten α -Chlornaphtoyls an reinem Keton gewonnen.

β -Dinaphtylketon.

Das Keton wurde durch Erhitzen von Naphtalin mit β -Chlornaphtoyl¹⁾ und ganz wenig Zink bereitet. Aus der Reactionsmasse erhält man bei der Destillation viel hochsiedendes bräunliches Oel, welches rasch erstarrt; in der Retorte blieb nur wenig Kohle. Das Destillat wurde in etwas heissem Chloroform gelöst, dann mit überschüssigem Aether versetzt; bald erfolgte eine sehr reichliche scheinbar blätterige Krystallisation. Die Krystalle wurden von der dunklen Mutterlauge durch Auswaschen mit kaltem Aether befreit und waren von vornherein so gut wie ganz weiss. Bei ihrem Umkrystallisiren aus Chloroform und Aether erschienen zuerst mehr nadlige, dann blätterige Formen. Um die Blätter und Nadeln zu trennen, wurde filtrirt, sobald die zweite Krystallisation anzufangen schien, und dann gesondert umkrystallisirt. Wir erhielten derart als weniger löslichen Theil hübsche, weisse, lebhaft glänzende Blättchen, anderseits feine weisse Nadeln. Die Blättchen schmolzen bei constant 164.5 bis 165° , die Nadeln bei $125,5^{\circ}$. Präparate verschiedener Darstellung lieferten dasselbe Ergebniss. Beide Arten von Krystallen hatten die Zusammensetzung eines Dinaphtylketons, $C_{21}H_{14}O$ resp. $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$.

Gefunden a) für die Blättchen, b) für die Nadeln:

	a.	b.	Berechnet.
Kohlenstoff	89.38	89.06	89.36
Wasserstoff	5.12	5.21	4.96

Die Nadeln, wie die Blättchen sind in Aether und Weingeist nur wenig löslich, am wenigsten jedoch die Blättchen; so verlangt ein Theil der erstern 267, der letztern 1250 Theile absoluten Alkohols von 19° zur Lösung; das beste Lösungsmittel ist Chloroform. Uebri-

¹⁾ Das bisher noch unbekannte β -Chlornaphtoyl wird nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Destillation der β -Naphtoesäure mit fünffach Chlorphosphor in fast theoretischer Menge erhalten. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, raucht an der Luft, schmilzt leicht und erstarrt beim Erkalten unter Bildung langer, weisser Nadeln. Nähere Mittheilungen sollen anlässlich einer vergleichenden Untersuchung von Derivaten der α - und β -Naphtoesäure gemacht werden.

gens sind die Nadeln und Blättchen geruchlos, nahezu geschmacklos und unzersetzt flüchtig.

Nach den verschiedenen Eigenschaften, namentlich den Schmelzpunkten und Löslichkeitsverhältnissen, zu schliessen, ist das Vorliegen von 2 isomeren Ketonen wohl unzweifelhaft. Das blätterige Keton tritt nur sehr untergeordnet auf¹⁾.

Die Ausbeute an Dinaphtylketonen überhaupt ist eine recht erhebliche. Sie beträgt circa $\frac{2}{3}$ vom Gewicht des angewandten β -Chlornaphtoyls.

Diphenylketon.

Benzol, welchem etwas Zink zugefügt worden ist, wird beim Kochen mit Chlorbenzoyl noch kaum angegriffen. Auch bei 180 bis 200° ist die Reaction nur träge und selbst nach mehreren Stunden keineswegs vollendet. Beim zeitweisen Oeffnen des Glasrohrs entwich ziemlich reichlich Chlorwasserstoff. Die dunkle zähe Reactionsmasse wurde in Benzol gelöst (viel kohlige Substanz im Rückstand), worauf man, um unverändertes Säurechlorür zu entfernen, mit Natronlauge durchschüttelte und schliesslich nach Verjagung des Benzols destillirte. Um 300° versiedete ein etwas röthliches, wohlriechendes Oel; was zurückblieb, ein schwarzes Liquidum, verkohlte bei höherer Temperatur vollständig. Das Oel verwandelte sich nach einiger Zeit in eine feste Masse; diese wurde mit Ligroin zerrührt und ausgewaschen, dann umkrystallisirt. Hierbei entstanden Prismen, welche alle Eigenschaften (Schmelzp. 49°) und die Zusammensetzung des Diphenylketons, $C_{13}H_{10}O$, hatten.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	85.25	85.71
Wasserstoff	5.48	5.49

Die Ausbeute an Diphenylketon betrug nur wenige Proc. der theoretischen Menge.

Tolylphenylketon.

Chlorbenzoyl und siedendes Toluol wirken, wenn Zink zugesetzt wird, langsam auf einander ein. Man operirt übrigens am besten wie

¹⁾ Da das Reactionsprodukt des β -Chlornaphtoyls mit Naphtalin beim fractionirten Krystallisiren 2 isomere Ketone liefert, so haben wir auch das scheinbar einheitliche Keton aus β -Naphtoesäure und Naphtalin (diese Ber. VI, 545) in derselben Weise behandelt. Derart gelang schliesslich, was durch einfaches Umkrystallisiren nicht erreicht wird, die Abscheidung von einigen Blättchen, welche bei constant 164.5° schmolzen, während die nadlige Hauptmasse bei 123.5° flüssig wurde. Letzterer Schmelzpunkt liegt zwar um 2° tiefer, wie derjenige des nadligen Ketons aus β -Chlornaphtoyl und Naphtalin (125.5°); indessen ist bei sonst gleichen Eigenschaften an der Identität nicht zu zweifeln. Das blätterige Keton entsteht übrigens hier noch weit spärlicher, wie bei der Reaction des β -Chlornaphtoyls und Naphtalins.

beim Benzol bei höherer Temperatur und hält überhaupt dasselbe Verfahren ein. Die Reactionsmasse lieferte beim Erhitzen ein etwas oberhalb 300° versiedendes röthliches Oel, später entsteht viel Kohle. Das Oel blieb für sich flüssig, secernirte jedoch auf Zusatz von einem Stäubchen p-Tolyphenylketon lange feine Prismen, welche aus Ligroin reinkrystallisirt werden. Die Krystalle hatten alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des p-Tolyphenylketons, $C_{14}H_{12}O$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	85.85	85.71
Wasserstoff	6.35	6.12

Auch hier ist die Ausbeute an Keton eine nur geringe.

Cymylphenylketon

wurde durch Erhitzen von Kamphercymol, Chlorbenzoyl und etwas Zink unter Rückfluss dargestellt. Die Reaction war nach einigen Stunden vorüber. Aus der wie üblich vorbereiteten Reactionsmasse wurde das Keton abdestillirt (viel kohlige Rückstände), dann durch fractionirte Destillation gereinigt. Es bildete eine schwach gelbliche, um etwa 340° versiedende Flüssigkeit vom angenehmen Geruch des Ketons aus Benzoesäure und Kamphercymol. Die Analyse führte zur Formel $C_{17}H_{18}O$, resp. $C_{10}H_{13} \cdot CO \cdot C_6H_5$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	85.80	85.71
Wasserstoff	7.61	7.56

Die Ausbeute an Cymylphenylketon ist zwar nicht beträchtlich, doch verhältnissmässig grösser, wie bei den zwei zuvor beschriebenen Ketonen.

Gelegentlich sei hier einiger Versuche gedacht über das Verhalten vom Chloracetyl zum Benzol und Naphtalin, wenn Zink zugezogen und bei höherer Temperatur operirt wird. Die Reaction ist beim Benzol wie beim Naphtalin selbst bei 180—200° eine lässige; es entsteht viel kohlige Substanz. Mit den Reactionsmassen wurde wie üblich verfahren. Beide lieferten beim Destilliren geringe Quanta eines gelblichen Oels, welches einerseits gegen 200°, anderseits, beim Naphtalin, um 300° versiedete. Eine genügende Fractionirung war wegen zu geringer Mengen nicht möglich; immerhin ergaben 2 Analysen annähernd zum Methylphenyl- und Methylnaphtylketon stimmende Werthe. Ein wenngleich sehr kleiner Theil des Chloracetyls setzt sich mit dem Benzol und Naphtalin um, unter Bildung von Keton und Chlorwasserstoff.

Die angeführten Synthesen zeigen, dass Säurechloride, unter dem Impuls gewisser chemischer Reactionen, auf manche Kohlenwasserstoffe so einwirken, wie sonst auf die Alkohole; hier entstehen die zusammengesetzten Aether, dort Ketone. Dies Verhalten dürfte zu wohl mancher Ketonsynthese verwerthet werden. Ein grösseres Interesse bietet u. a. auch die Prüfung mehrerer hochmolecularer Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, da diese, wenn anders aus der Synthese der Anthracencarbonsäure anmittelbar aus Anthracen und Chlorkohlenoxyd¹⁾ geschlossen werden kann, besonders reactionsfähig sein dürften.

Wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe werden übrigens durch Säurechloride auch Körper anderer Gruppen afficirt, z. B. das Phenol. Darüber eine vorläufige Mittheilung.

Benzoat des Benzoylphenols.

Wird eine Mischung von 1 Mol. Phenol und (nicht ganz) 2 Mol. Chlorbenzoyl erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht (Phenylbenzoat), dann aber etwas Zink zugesetzt, so beginnt eine neue Salzsäureentwicklung. Nach ein Paar Stunden war auch der zweite Process vorüber und lag eine dunkle, zähflüssige Masse vor, welche nicht mehr stechend, sondern bittermandelöartig roch. Die Destillation der Masse gab zunächst etwas blättrig erstarrende Substanz; dann folgte gelbliches und ziemlich bewegliches, später dunkleres und weniger flüssiges Oel; zurück blieb etwas Kohle. Beispielsweise lieferten 30 Grm. Phenol und 90 Grm. Chlorbenzoyl 60 Grm. öliges Destillat. Das Oel erstarrte nach einiger Zeit wenigstens theilweise. Es wurde in Aether-Weingeist gelöst; beim Abdunsten krystallisirten Blättchen, welche mit etwas kaltem Aether abgewaschen und hierauf aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurden. Aus der Mutterlauge von der ersten Krystallisation schossen wieder Blättchen an, dann folgte jedoch viel Oel.

Die Zusammensetzung der Blättchen entsprach derjenigen des Benzoats eines benzoylirten Phenols,

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{O} \text{C}_7 \text{H}_5 \text{O} \\
 \vdots \\
 \text{C}_{20} \text{H}_{14} \text{O}_3 \text{ oder } \text{C} \text{O} \\
 \vdots \\
 \text{C}_6 \text{H}_5.
 \end{array}$$

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	79.24	79.47
Wasserstoff	4.78	4.65

¹⁾ Graebe und Liebermann, Ann. Chem. u. Pharm. 160, 121.

