

jener, die Franchimont als elffach acetylrte Triglykose beschrieben hat. Diese ist nach Molekulargewichtsbestimmung und Analyse eine acetylrte Hexose, die sicherlich fünf, möglicherweise aber sieben Acetylgruppen enthält.

Die Acetylbestimmungen, nach den verschiedensten Methoden ausgeführt, gaben wenig übereinstimmende Resultate, sodass vorläufig unsicher ist, ob das Pentacetylderivat einer gewöhnlichen Hexose, oder das Heptacetylderivat eines siebensäurigen Alkohols vorliegt.

Von Interesse ist aber, dass diese Verbindung sicher kein Glucosederivat ist. Mit Kalilauge verseift, giebt sie eine in Wasser spielend leicht, in Alkohol aber schwer lösliche Substanz, die mit Essigsäure und Phenylhydrazin eine gut krystallisierende Substanz von intensiv orangegelber Farbe liefert, die bei 194° schmilzt und kein Osazon, sondern ein Hydrazon ist. Es ähnelt in den meisten Stücken dem Hydrazon der Mannose. Da Mannose aus verschiedenen »Cellulosearten« durch hydrolytische Prozesse schon erhalten worden ist, wäre es nicht überraschend, wenn auch beim Abbau mit Essigsäureanhydrid Mannose aufgefunden würde. Auffallend ist nur, dass dieses bei reiner Cellulose (Schleicher-Schüll'sche Filter) der Fall ist und Glucoseverbindungen daneben nicht wahrzunehmen waren.

Es sei schliesslich erwähnt, dass auch die bei möglichst schonender Acetylrung entstehenden Verbindungen aus Cellulose und Stärke mehr Acetyl enthalten, als für die üblichen Bruttoformeln sich berechnet.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und auch auf andere Substanzen als Cellulose und Stärke ausgedehnt.

382. M. Nencki: Ueber organische Synthesen mittels Eisenchlorid.

[2. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. August.)

Vor zwei Jahren habe ich im 30. Jahrgang dieser Berichte S. 1766 u. ff. meine ersten Untersuchungen über diesen Gegenstand veröffentlicht. Seither habe ich trotz mancher Unterbrechungen durch Arbeiten auf ganz anderen Gebieten die Untersuchungen über Synthesen mittels Eisenchlorid fortgesetzt, und bilden die erhaltenen Resultate den Gegenstand der nachfolgenden Mittheilungen meiner jungen Mitarbeiter, der HHrn. N. Meissel, A. Gurewitsch und L. Rózycki. Mein Hauptinteresse dabei war auf die beiden Fragen gerichtet, erstens nach welchem chemischen Mechanismus die Synthesen mittels Eisenchlorid bewirkt werden, und zweitens aufzuklären, ob und worin ein Unterschied in der Wirkung des Eisenchlorids und des ihm so nahe

stehenden Aluminiumchlorids besteht. Bezüglich der ersten Frage habe ich schon gelegentlich der Darstellung des Benzophenons aus Benzoylchlorid und Benzol mittels Eisenchlorid beobachtet, dass nachdem eine bestimmte Menge des Eisenchlorids in das Gemisch der beiden Substanzen eingetragen war, die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Die mit Ligroïn abgewaschenen und zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle waren eisenhaltig und zersetzten sich in Berührung mit Wasser unter Abscheidung öligler Tropfen, die nach einiger Zeit krystallinisch wurden. Eine genauere, von Hrn. Meissel ausgeführte Untersuchung über die Bildung dieser Krystalle und ihre Zusammensetzung ergab nun Folgendes:

Zu einem Gemisch von 18 g Benzol und 32 g Benzoylchlorid wurde allmählich und in kleinen Portionen trocknes, sublimirtes Eisenchlorid zugesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich anfangs roth, ohne merkliche Entwicklung von Salzsäure. Nachdem 7 g Eisenchlorid zugesetzt waren, erstarrte sie zu einer gelbbraunen, krystallinischen Masse. Die Krystalle wurden möglichst rasch von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt, gut mit Ligroïn nachgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und im Vacuum über Aetzkalk und Schwefelsäure getrocknet. Auch bei Anwendung von weniger Eisenchlorid erfolgt die Bildung dieser Krystalle, namentlich wenn die Flüssigkeit abgekühlt wird. Da die Krystalle stark hygroskopisch sind und an der Luft zerfliessen, ist es unbedingt nothwendig, bei ihrer Darstellung alle Feuchtigkeit auszuschliessen.

Die Elementaranalysen von Präparaten verschiedener Darstellung ergaben für diesen Körper folgende Zahlen:

	I.	Gefunden II.	III.	im Mittel
C	40.42,	40.74,	40.85,	40.67.
H	3.08,	3.11,	3.21,	3.13.
Cl	35.45,	36.04,	36.06,	35.85.
Fe	17.02,	16.97,	17.11,	17.03.

Am besten entsprechen die erhaltenen Zahlen der Formel:



Der Körper ist in Alkohol und Aether leicht löslich, weniger in Benzol. unlöslich in Ligroïn. Nach mehrtägigem Liegen im Exsiccator zersetzt er sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. In Berührung mit Wasser zersetzt er sich sofort unter Abscheidung öligler Tropfen, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren. Diese Krystalle sind, wie eine genauere Untersuchung ergab, ein Gemisch von Benzophenon und Benzoësäure. In der wässrigen Lösung findet sich Eisenchlorid.

Unter Berücksichtigung dieser Spaltungsproducte ist die obige complexe Formel leicht verständlich. Man kann sie nämlich auch

folgenderweise schreiben: $(C_6H_5CO C_6H_5 \cdot FeCl_3)_2 C_6H_5COCl \cdot FeCl_3$. In der That stehen die für diese schwer zu reinigende und leicht sich zersetzende Substanz erhaltenen Zahlen der obigen Formel sehr nahe.

Es wurde im Mittel gefunden:

C 40.67, H 3.13, Cl 35.85, Fe 17.03.

Berechnet für $(C_6H_5CO C_6H_5 \cdot FeCl_3)_2 C_6H_5COCl \cdot FeCl_3$.

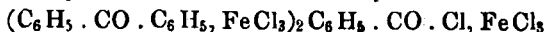
C 39.92, H 2.52, Cl 35.79, Fe 16.93.

Diese Formel erklärt uns auch die Bildung des Benzophenons unter dem Einflusse von Eisenchlorid. In der ersten Phase der Reaction vereinigt sich das Eisenchlorid mit dem Benzoylchlorid zu der Verbindung: $C_6H_5COCl \cdot FeCl_3$. Durch die Molekularvereinigung wird das Chlor des Benzoylchlorids besonders labil, tritt mit einem Wasserstoffatom des Kohlenwasserstoffs als Salzsäure heraus, und es resultirt die Verbindung des Benzophenons mit Eisenchlorid = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5) FeCl_3$. Der schliesslich entstehende, krystallinisch ausgeschiedene Körper ist ein Doppelsalz der beiden Eisenchloridverbindungen, das durch Wasser in Benzophenon, Benzoësäure und Eisenchlorid zerlegt wird.

Die Entstehung des Benzophenons, respective anderer Ketone, unter dem Einflusse von Eisenchlorid lässt sich demnach folgendermaassen formuliren:

1. $R \cdot COCl + FeCl_3 = R \cdot CO \cdot Cl, FeCl_3$.
2. $R \cdot COCl, FeCl_3 + H C_6H_5 = R \cdot CO \cdot C_6H_5, FeCl_3 + HCl$.
3. $2 R \cdot CO \cdot C_6H_5, FeCl_3 + R \cdot CO \cdot Cl, FeCl_3$
 $= (R \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot FeCl_3)_2 R \cdot CO \cdot Cl, FeCl_3$.

Bekanntlich wurde die richtige Erklärung der Friedel-Crafts'schen Reaction von G. Gustavson gegeben. Durch zahlreiche Untersuchungen dieses Autors, sowie durch die späteren von Hamonet, Combes, Kondakow, Nef, Perrier u. A. ist es sicher festgestellt, dass bei allen organischen Synthesen mittels Metallchloriden in erster Phase der Reaction das Metall-Chlorid resp. -Bromid mit der organischen Substanz eine additionelle Verbindung eingeht, wodurch erst die organische Componente reactionsfähig wird. Das was Gustavson bezüglich der Rolle des Aluminiumchlorids behauptet hat, finden wir auch beim Eisenchlorid bestätigt. Wir sehen auch hier, dass gleich wie Aluminiumchlorid so auch das Eisenchlorid mit der aromatischen Componente eine molekulare Verbindung: $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl, FeCl_3$ bildet, und ebenfalls, dass das Eisenchlorid in Verbindung sowohl mit dem reagirenden Körper wie mit dem Reactionsproduct:



verbleibt.

Auch Hamonet¹⁾ erklärt die Bildung von Keton säureestern aus Fettsäurechloriden durch Bildung solcher Additionsproducte mit Eisenchlorid, und vor Kurzem haben die HHrn. R. S. Morrell und J. M. Crofts²⁾ solche Additionsproducte von Eisenchlorid mit Keton säureestern als rothe, leicht zersetzliche Oele beschrieben.

Bezüglich der zweiten Frage, ob und welche Differenz zwischen der Wirkung des Eisenchlorids und Aluminiumchlorids besteht, möchte ich vorausschicken, dass in den Benzolkern des Phenols par excellence sowie dessen einatomiger Substitutionsproducte mittels Eisenchlorid nur ein Säure- resp. Alkyl-Radical eingeführt werden kann. Die zwei- und drei-atomigen Phenole dagegen bilden stets Disubstitutionsproducte. Dies gilt auch vom Phloroglucin, das nach der von Hrn. A. Hinsberg in meinem Laboratorium angestellten Untersuchung mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Eisenchlorid ein Diketon von der Formel: $C_6H(COCH_3)_2(OH)_3$ liefert. Da sowohl das Monoketon, $C_6H_2(COCH_3)(OH)_3$, wie das Diketon die gleiche procentische Zusammensetzung haben, so konnte nur durch die Bestimmung des Molekulargewichtes oder die Darstellung von Derivaten des Ketons die richtige Formel ermittelt werden. Hr. Hinsberg hat zunächst aus dem käuflichen Phloroglucin nach dem Verfahren von Skraup³⁾ Phloroglucincarbonsäure und daraus reines Phloroglucin bereitet. Dieses Phloroglucin wurde mit dem doppelten Gewicht Eisenchlorid und 4 Aequivalenten Acetylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Nachlassen der Salzsäureentwicklung das resultirende harzige Product zunächst mit viel Wasser abgewaschen, sodann mit heissem Wasser ausgekocht und der Rückstand mit Aether extrahirt. Aus dem ätherischen Auszuge wurden nach Verdunsten des Aethers in geringer Menge weisse Krystallnadeln erhalten, die wahrscheinlich ein Gemenge des Monoacetyl- und des Diacetyl-Esters des C-Diacetophloroglucins sind. Das Molekulargewicht dieser durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle, nach Raoult bestimmt, wurde = 271 gefunden. Die Formel $C_{10}H_9O_5 \cdot C_2H_3O$ verlangt das Molekulargewicht 252, die Formel $C_{10}H_9O_5(C_2H_3O)_2 = 294$. Die Krystalle wurden durch 70-procentige Schwefelsäure verseift, wobei durch Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser das C-Diacetophloroglucin in schwach gelblich gefärbten Nadeln ausfällt. Das Keton wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet. Die Elementaranalyse und die Bestimmung des Molekulargewichtes in Phenol als Lösungsmittel ergaben folgende Zahlen:

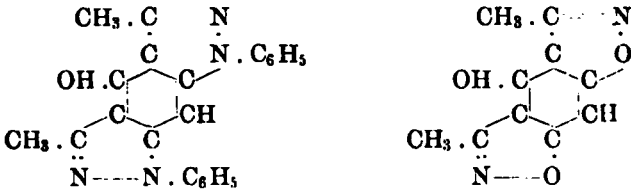
$C_6H_4O_3(CO \cdot CH_3)_2$.	Ber. C 57.14, H 4.76.	Mol.-Gew. 210.
	Gef. » 56.94, » 4.79.	» 218.

¹⁾ Bull. Soc. chim. 1893, 576.

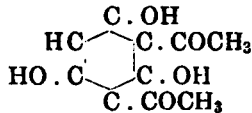
²⁾ Chem. Centralbl. 1898, I, 939.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 10, 724.

C-Diacetophloroglucin reagirt mit je 2 Aequivalenten Phenylhydrazin resp. Hydroxylamin, bildet aber damit nicht ein Hydrazone oder Oxim, sondern, den Analysen und den Eigenschaften dieser Körper zu Folge, ein Pyrazolin- resp. ein Isoazol-Derivat:



Das *C*-Diacetophloroglucin ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nur sehr wenig löslich. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid himbeerroth gefärbt. Bemerkenswerth ist es, dass dieses Keton ein beizenziehender Farbstoff ist. Mit Eisen gebeizte Baumwolle wird dadurch rosaroth gefärbt. Nach der Theorie von Kostanecki sind aromatische Verbindungen dann beizenziehende Farbstoffe, wenn sie ausser der chromogenen Gruppe noch zwei saure Gruppen in der *o*-Stellung enthalten. Da dem *C*-Diacetophloroglucin die Constitution



zukommt, so ergibt sich hieraus, dass auch das Acetyl als saure Gruppe functioniren kann.

Die Ausbeute an *C*-Diacetophloroglucin mittels Eisenchlorid ist eine geringe und beträgt etwa 2—3 pCt. vom Gewichte des angewandten Phloroglucins. Es ist daher interessant, dass nach einer Mittheilung meines verehrten Freundes, Professor Kostanecki in Bern, aus dem Phloroglucintrimethyläther beim Erhitzen mit Chloracetyl und Eisenchlorid in theoretischer Menge der Monoacetophloroglucintrimethyläther, $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot COCH_3$, erhalten wird.

Eine Eigenthümlichkeit bei den Synthesen mittels Eisenchlorid ist die, dass bei der Einwirkung organischer Chlorüre auf Phenole nicht nur der Wasserstoff im Benzolkern, sondern häufig auch der hydroxyliche Wasserstoff substituirt wird. So entsteht z. B. bei der Einwirkung von *tert*-Butylchlorid auf Resorcin der Butyläther des Dibutylresorcins, $C_6H_2(C_4H_9)_2(O C_4H_9)OH$.

Im parallelen, mit $AlCl_3$ angestellten Versuch wurde nur das Dibutylresorcin erhalten. Hervorheben möchte ich noch, dass nur das *tert*-Butylchlorid bei Gegenwart von Eisenchlorid mit Phenolen reagirt. Aus normalem und secundärem Butylchlorid konnte ich kein Substitutionsproduct erhalten.

In meiner ersten Mittheilung ¹⁾ habe ich angegeben, dass nur halogensubstituirte Verbindungen zu Synthesen mittels Eisenchlorid geeignet sind. Aus Säurehydraten und Phenolen konnte ich keine Oxyketone erhalten, wie dies z. B. aus Eisessig und Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol u. s. w. bei Anwendung von Chlorzink mir seinerzeit gelungen ist. Als ich aber Essigsäureanhydrid mit Resorcin und Eisenchlorid erhitze, erhielt ich ebenfalls das schon früher beschriebene Resodiacetophenon. Doch war die Ausbeute geringer, als bei Anwendung von Acetylchlorid.

Bei den Synthesen mittels Eisenchlorid haben wir ausser seiner chlorirenden Wirkung, die noch kürzlich von V. Thomas ²⁾ studirt wurde, auch noch die oxydirende zu berücksichtigen. So entsteht aus Chloroform und Benzol unter dem Einflusse von Eisenchlorid ausser Triphenylmethan auch Triphenylcarbinol, aus Acetylchlorid und *m*-Xylol ausser Dimethylacetophenon die *o-p*-Xylylsäure, aus Butylchlorid und Hydrochinon das Dibutylchinon und nicht das Dibutylhydrochinon.

383. N. Meissel: Synthesen einiger organischer Verbindungen mittels Eisenchlorid.

(Eingegangen am 12. August.)

Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche bilden die Fortsetzung der von Nencki und Stöber ausgeführten und im 30. Bande dieser Berichte S. 1768 beschriebenen Untersuchungen.

Die genannten Autoren haben unter Anderem durch Einwirkung von Benzoyl- und Acetyl-Chlorid auf Benzol bei Gegenwart von Eisenchlorid das Benzophenon, resp. Acetophenon erhalten. Ich habe einen ähnlichen Versuch mit *m*-Xylol angestellt und dabei, wie zu erwarten war, Dimethylacetophenon und Dimethylbenzophenon erhalten. Im ersten Versuche wurden 100 g reines, bei 137° siedendes *m*-Xylol und 160 g Acetylchlorid in einem geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 107 g sublimirtem Eisenchlorid allmählich versetzt. Das Eisenchlorid war in einer Glasbirne abgewogen, die mittels eines Kautschukschlauches mit einem kurzen, in den Kolben mündenden Glasrohr verbunden war. Die Einwirkung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, wobei reichlich Salzsäure entweicht. Nach Zusatz des Eisenchlorids erwärmte ich den Kolben

¹⁾ Diese Berichte 30, 1766.

²⁾ Compt. rend. 126, 1211.