

314. Carl Goldschmidt: Ueber Dichlorbenzylidenacetone.

(Eingegangen am 6. Juni; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Das Dichlorbenzylidenacetone wurde bereitet, um aus seinem Oxim durch Abspaltung von Wasser zu einem Chlorisochinolin zu gelangen; es glückte nicht, einen solchen Körper zu bekommen. Zur Darstellung wurde Benzylidenacetone in Chloroform gelöst und in der Kälte Chlor eingeleitet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb das Dichlorbenzylidenacetone als ein weisser, aus Alkohol in Nadeln krystallisirender Körper vom Schmp. 93°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5CHClCHClCOCH_3$.

Procente: C 55.3, H 4.6.

Gef. » » 54.95, » 4.88.

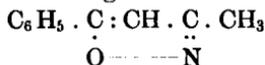
Dieses Keton spaltet beim Behandeln mit salzsaurem Hydroxylamin in alkalischer Lösung zuerst einmal Salzsäure ab; es entsteht das Oxim des Monochlorbenzylidenacetons vom Schmp. 133°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5CClCHC(NO)CH_3$

Procente: C 61.38, H 5.12.

Gef. » » 61.12, » 5.44.

Durch Natronlauge wird nochmals Salzsäure abgespalten und es entsteht ein bei 65° schmelzender, in weissen, glänzenden Tafeln krystallisirender Körper von folgender Zusammensetzung:



Einen ähnlichen Körper hat Rupe erhalten aus dem Chlorbenzylacetophenon¹⁾. Es liegt ein Phenylmethylisoxazol vor.

Analyse: Ber. Procente: C 75.43, H 5.6, N 8.74.

Gef. » » 75.11, » 6.14, » 8.78.

Das Phenylmethylisoxazol zeigt neutrale Reaction und löst sich in starken Säuren; durch Wasser wird es wieder gefällt. Mit Wasserdampf ist es leicht flüchtig.

Während nun das Oxim des Monochlorbenzylidenacetons bei der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln kein Chlorisochinolin liefert, bekam ich aus dem Chlorzimmtaldoxim durch Phosphorperoxyd oder rauchende Schwefelsäure ein Chlorisochinolin. Chlorzimmtaldoxim bereitete ich nach den Angaben von Naar²⁾: 20 g Oxim wurden mit Phosphorperoxyd erwärmt und die Reactionsmasse alkalisch übergetrieben. Nach dem Ausäthern und Verdunsten des Aethers hinterblieb ein basisches Oel, dessen Pikrat bei 177° schmolz; die reine Base erstarrte und schmolz bei 45°. Die Ausbeute war gering.

Analyse des Pikrates.

Ber. Procente: N 14.28. Gef. Procente: N 14.52.

¹⁾ Diese Berichte 28, 966.

²⁾ Diese Berichte 24, 249.