

488. Paul Praetorius und Franz Korn: Belichtung ungesättigter Ketone bei Gegenwart von Uranylsalzen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1910.)

Bei einer Untersuchung über Verbindungen ungesättigter Ketone mit Uranylsalzen und Säuren beobachteten Vorländer und Praetorius¹⁾, daß einige Ketone bei der Belichtung in Gegenwart von Uranylsalz eine eigenartige Veränderung erleiden. Während Dibenzal-aceton bei der Belichtung seiner Lösungen ohne Zusatz von Uranylsalz hauptsächlich verharzt²⁾, entsteht bei Gegenwart von Uranylchlorid in Eisessiglösung oder Suspension ein gut krystallisierendes Reaktionsprodukt, welches sich während der Belichtung in 1—2 Tagen möglichst in Sonnenlicht ausscheidet. Durch gelindes Erwärmen wird der Vorgang beschleunigt; allerdings mehren sich dann die harzigen Nebenprodukte. Das krystallinische Produkt, welches weder Uran, noch Chlor und Essigsäure enthält, löst sich bis auf einen ganz geringen Rückstand in kochendem Eisessig auf und fällt beim Erkalten in weißen Nadeln aus. Es ist fast unlöslich in Alkohol, Äther, Säuren und Alkalien; leicht löslich in Chloroform. Beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure geht es mit gelber Farbe in Lösung. Brom in Chloroformlösung wird addiert. Es schmilzt bei etwa 245° unter teilweiser Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit, die nach weiterem Erhitzen und Abkühlen nicht wieder erstarrt. Destilliert man die Verbindung, so zersetzt sie sich völlig, doch erstarrt ein Teil des Destillats und ergibt Dibenzalacetone.

Ein zweites, niedriger schmelzendes Umwandlungsprodukt des Dibenzal-acetons befindet sich in dem Eisessig-Filtrat. Es fällt auf Zusatz von Wasser aus und schmilzt nach der Entfärbung und nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol bei etwa 174°. Das gleiche Produkt scheint neben anderen Substanzen auch bei der Belichtung der trocknen, krystallisierten Verbindung Dibenzal-aceton (2)-Uranylchlorid (1)-Essigsäure (2) in Abwesenheit von Lösungsmitteln zu entstehen. Durch langsames Abdunsten der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff wurde es in weißen Nadeln erhalten; Schmp. 183°. Aus 5 g Dibenzal-aceton, 8 g Uranylchloridhydrat und 100 ccm Eisessig erhält man etwa 4.5 g des ersten, hoch schmelzenden und 0.2 g des zweiten, in Eisessig löslichen Produktes.

¹⁾ Diss. Halle a. S. 1909, S. 87.

²⁾ Vergl. auch Ciamician und Silber, diese Berichte **42**, 1389 [1909].

Bei Anwendung kleiner Uransalzmengen (0.05 g Uranylchloridhydrat auf 2 g Keton) wird die Hauptmenge des Dibenzal-acetons in der Weise zersetzt wie in Abwesenheit von Uranylsalz. Von anderen Salzen wirkt das Uranyl-bromid ähnlich wie das Chlorid. Acetat und Nitrat geben abweichende Resultate ¹⁾.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Vorländer haben wir die nähere Untersuchung des bei 245° schmelzenden Hauptprodukts unternommen. Es wurde für die Analysen nach dem Auswaschen mit Eisessig aus kochendem Amylacetat umkrystallisiert, und hat dann annähernd die Zusammensetzung eines bimolekularen Dibenzal-acetons.

(C₁₇H₁₄O)₂. Ber. C 87.1, H 6.0.
Gef. » 86.6, 86.5, 85.6, » 6.7, 6.5, 6.2, 5.9.

Die Verbindung ist ziemlich schwer verbrennlich. Mol.-Gew. in Naphthalinlösung ber. 468, gef. 419 und 429.

Weiteren Aufschluß über die Zusammensetzung der Verbindung ergab die Oxydation mit Chromsäure, bei welcher wir α -Truxillsäure, Benzoesäure und Kohlendioxyd erhalten haben. Man gibt 50 g Chromsäureanhydrid in kleinen Portionen zu einer Suspension von 10 g des bimolekularen Ketons in 500 g kaltem Eisessig, bis das Keton sich in der warm gewordenen Mischung aufgelöst hat und die Kohlendioxyd-Entwicklung aufhört. Nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser entzieht man die gebildeten Säuren der wäßrigen Lösung durch Schütteln mit Amylacetat und dann der Acetat-lösung durch Schütteln mit Sodalösung.

Das mit Salzsäure aus der Sodalösung gefällte Säuregemenge wird mit Wasser ausgekocht, wobei α -Truxillsäure im Rückstand bleibt und Benzoesäure in Lösung geht. Andere Oxydationsprodukte sind kaum vorhanden. Die Truxillsäure wurde aus Äthylalkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 274°.

Zur Identifizierung dienten die folgenden Versuche. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol entstehen Prismen und Nadeln, die an der Luft verwittern. Der Dimethylester²⁾ schmilzt bei 174°, der Diäthylester³⁾ bei 146°. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht Truxon³⁾: Schmp. 290°.

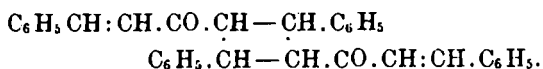
C₁₈H₁₆O₄. Ber. C 72.9, H 5.4, äquiv. Gew. 148.
Gef. » 72.2, 72.4, » 5.9, 5.8, » » 153, 150.

¹⁾ Diss. S. 91.

²⁾ Liebermann, diese Berichte 22, 127 [1889].

³⁾ Liebermann und Bergami, diese Berichte 22, 784 [1889].

Legt man der α -Truxillsäure die von C. Liebermann aufgestellte Formel zugrunde, so ergibt sich für das neue Umwandlungsprodukt des Dibenzalacetons die Formel:



Ein ähnliches Umwandlungsprodukt entsteht aus Dibenzal-cyclopentanon bei der Belichtung in Gegenwart von Uranylchlorid. Die ziegelroten Krystalle von Dibenzal-cyclopentanon (2)-Uranylchlorid (1) verwandeln sich in einer Suspension von Eisessig bei Sonnenlicht unter Verlust der Farbe sehr bald in eine Verbindung, die aus Chloroform in farblosen zugespitzten Prismen krystallisiert; Schmp. 248°; färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure orange gelb. Dagegen wird die Verbindung Benzal-acetophenon (2)-Uranylchlorid (1) unter Dunkelfärbung nur langsam und unvollständig durch Licht beeinflusst, und die rötlich gelbe Verbindung Anisal-acetophenon (2)-Uranylchlorid (1)-Essigsäure (2) zeigt unter Eisessig nach wochenlanger Belichtung nur eine geringe Aufhellung der Farbe.

Das rote Dianisal-aceton (2)-Uranylchlorid (1) ist licht- und luftbeständig.

Die Untersuchung lehrt, daß Dibenzalaceton bei der Belichtung eine Dimerisation an der Kohlenstoffdoppelbindung erleidet, wie Zimtsäure¹⁾ und Cinnamyliden-malonsäure²⁾. Ob Uranylsalze auch die Umwandlung dieser Säuren bei der Belichtung beeinflussen, bedarf weiterer Versuche.

439. C. Willgerodt und Karl Wilcke: Über die Grenzen der Reaktionsfähigkeit der Chlor-monojod-benzole in Bezug auf die Bildung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod.

(Eingegangen am 7. Oktober 1910.)

Um die Grenzen der Reaktionsfähigkeit der Chlormonojodbenzole in Bezug auf die Bildung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod festzustellen, begannen wir unsere Arbeit mit den Trichlor-jodbenzolen. Bekannt ist bereits, daß sowohl die drei Monochlorjod-

¹⁾ Bertram und Kürsten, Journ. f. prakt. Chem. [2] 51, 316 [1895]; Riiber, diese Berichte 35, 2908 [1902]; Ciamician und Silber, ebenda 36, 4266 [1903].

²⁾ Liebermann, diese Berichte 28, 1440 [1895]; Riiber, diese Berichte 35, 2411 [1902].