

Zur Neutralisation von 0.0966 g waren 3.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge erforderlich. Der Berechnung nach sind zur Neutralisation einer einbasischen Säure  $C_{18}H_{13}O_3N$  3.3 ccm erforderlich.

Wenn die Säure einige Zeit auf 245° erhitzt wird, so erhält man das Diphenyl- $\gamma$ -pyridon (Schmp. 178°), aus welchem ein Chloroplatinat bereitet wurde (Schmp. 218—221° unter Zersetzung).

0.1650 g Subst.: 0.0353 g Pt.

$(C_{17}H_{13}NO, HCl)PtCl_4$ . Ber. Pt 21.5. Gef. Pt 21.4.

Dies alles bewies uns, daß bei der Einwirkung von Ammoniak das Methyl-Lactam in das Lactam verwandelt wird.

Besonders anschaulich ist das Verdrängen des Anilin-Restes durch Ammoniak und Methylamin. Das Phenyl-Lactam löst sich ziemlich schnell in alkoholischem Ammoniak auf: nach einigen Stunden scheidet sich ein krystallinisches Produkt vom Schmp. 267° aus. Beim längeren Stehen scheiden sich noch große Mengen des Lactams aus. Im Filtrat kann man die Gegenwart des Anilins durch Chlorkalk konstatieren. Ganz analog verläuft der Versuch mit Methylamin, nur ist es hierbei manchmal nötig, die Lösung etwas verdunsten zu lassen.

Odessa, Universität.

#### 487. Franz Kunckell: Über das *o*-Oxy-acetophenon, *o*-Oxy-5-chlor-acetophenon und einige Chlor-chalkone und Chlor-flavone.

(Mitbearbeitet von Hrn. Albert Fürstenberg.)

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1911.)

Im Jahre 1903<sup>1)</sup> habe ich in diesen Berichten mit Hrn. Kessler über das 1-Benzoyl-2-methyl-4-amino-cumaron und einige seiner Derivate mitgeteilt, und 2 Jahre früher habe ich ebenfalls in diesen Berichten über das 2-Oxy-5-acetamino-acetophenon<sup>2)</sup> berichtet. Genanntes Amino-*o*-oxy-acetophenon habe ich später noch näher untersuchen lassen<sup>3)</sup> und ersetze jetzt die Amino-Gruppe nach Sandmeyer durch Cl, Br, CN usw., um aus diesen *o*-Oxy-acetophenon-Derivaten Chalkone, Flavone und Cumarone herzustellen. Durch die Publikationen von J. Tambor in dem letzten und vorletzten Hefte dieser

<sup>1)</sup> B. 36, 1260 [1903].    <sup>2)</sup> B. 34, 124 [1901].

<sup>3)</sup> Inaug.-Dissertat. Dirks, 1906.

Berichte sehe ich mich, um mir ein ruhiges Weiterarbeiten auf diesem Gebiete zu sichern, genötigt, diese kurze Mitteilung der Öffentlichkeit zu übergeben.

*Darstellung von o-Oxy-acetophenon<sup>1)</sup> aus obengenanntem Amino-Derivat.*

Zu diesem Zwecke habe ich 10 g 2-Oxy-5-acetamino-acetophenon mit 25 ccm 20-prozentiger Salzsäure gekocht ( $\frac{1}{2}$  Stunde), um die Acetyl-Gruppe abzuspalten. Nach kurzer Zeit geht das Amin unter Bildung des salzsauren Salzes in Lösung. Hierauf verdünnt man die Säure mit 25 ccm Wasser und kühlt unter 0° ab, wobei sich das salzsaure Salz abscheidet. Die stark abgekühlte Lösung diazotiert man mit der berechneten Menge Natriumnitrit und trägt die Diazochlorid-Lösung vorsichtig, unter guter Kühlung in die alkalische Zinnchlorür-Lösung ein; alsdann säuert man an und treibt das o-Oxy-acetophenon mit Wasserdämpfen über. Das Produkt ist ein farbloses Öl, das bei 717 mm Druck und 213° unzersetzt siedet. Zur näheren Charakterisierung dieses Ketons wurde es in das Chalkon-Derivat übergeführt, das schon früher von v. Kostanecki hergestellt war. Schmp. 88—89°.

Das 2-Oxy-5,  $\omega$ -dichlor-acetophenon erhielt Hr. Fürstenberg aus dem 2-Oxy-5-amino- $\omega$ -chlor-acetophenon auf dieselbe Weise in weißen Nadeln, die bei 64° schmelzen und aus Petroläther und Alkohol leicht krystallisieren.

0.1424 g Sbst.: 0.1975 g AgCl.

$C_8H_6O_2Cl_2$ . Ber. Cl 34.5. Gef. Cl 34.3.

Das entsprechende 5-Brom-o-oxy- $\omega$ -chlor-acetophenon bildet gelbliche Nadeln (riecht ähnlich wie Jodoform) vom Schmp. 68°.

0.0683 g Sbst.: 0.1031 g Halogensilber.

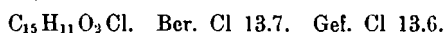
$C_8H_6O_2ClBr$ . Ber. Cl + Br 46.4. Gef. Cl + Br 46.7.

5-Chlor-2-oxy-chalkon,  $C_6H_3Cl(OH).CO.CH:CH.C_6H_5$ , wurde aus 5 g obigem 5-Chlor-o-oxy-acetophenon und 2.5 g Benzaldehyd durch Kondensation mit 30-prozentiger Natronlauge erhalten. Dabei färbte sich zunächst die Lösung gelb, die Färbung ging aber schnell in rot über. Gibt man zuviel Lauge auf einmal zu, so scheidet sich das Natriumsalz in gelben Krystallen aus, die dann durch Umschütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade wieder in Lösung gebracht werden müssen. Nach Zusatz der gesamten Natronlauge darf man die Mischung nur noch 2—3 Minuten auf dem Wasserbade erhitzen, da allzulanges Erwärmen die Ausbeute sehr verschlechtert.

<sup>1)</sup> Fries und Finck, B. 41, 4271 [1908].

Ebenso nachteilig wirkt auch zu konzentrierte Lauge. Aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes wird nun das Chalkon durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure abgeschieden. Das freie Chalkon scheidet sich teils als feste Krystallmasse, teils in Krystallflocken ab. Beim Ansäuern mit Salzsäure muß man entweder kühlen oder die Säure in kleinen Mengen zugeben, um die Bildung eines öligen Harzes zu vermeiden, aus dem nur wenig Ausbeute zu erzielen ist. Das Chalkon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe ohne Fluorescenz; Alkohol, Chloroform, Äther, Petroläther und Xylol nehmen es leicht auf. In verdünnter Natronlauge löst es sich mit hellgelber Farbe.

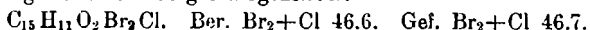
Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in gelben (fächerförmigen) Nadelchen, die bei  $108^{\circ}$  schmelzen.



5-Chlor-2-oxy-chalkon-dibromid,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{OH})\cdot\text{COCHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ .

Die vorbeschriebene Verbindung addiert leicht Brom unter Aufspaltung der Doppelbindung. 1 g Chalkon wurde in 3 ccm Chloroform gelöst und hierzu eine Lösung von 0.5 g Brom in 1 ccm Chloroform tropfenweise zugegeben. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb das Dibromid, das aus Alkohol in kleinen, weißen Würfelchen krystallisierte und bei  $185^{\circ}$  schmolz; es löst sich leicht in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Äther auf.

0.0969 g Sbst.: 0.1200 g Halogensilber.



Die Arbeit ist auch auf die oben angegebenen Brom- und Cyan-Verbindungen ausgedehnt worden<sup>1)</sup>. Bald werde ich über alle diese Verbindungen mehr berichten.

Rostock, den 10. Dezember 1911.

<sup>1)</sup> Hier möchte ich noch mitteilen, daß ich auch die Einwirkung von Halogen-säurechloriden auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Acetnaphthalid untersucht habe.

Kunckell.