

Die Verbindung verhält sich Lösungsmitteln und Schwefelsäure gegenüber wie ihr Isomeres.

Bei Einwirkung von Thiocarbanilid auf das Glycid bildet sich als Nebenprodukt *m*-Nitrobenzal-acetophenon, wobei das Thiocarbanilid also wie Jodwasserstoff eine Reduktion bewirkt hat.

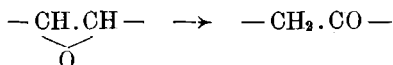
Upsala, Universitätslaboratorium.

20. Sven Bodforss:

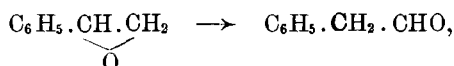
Über die Einwirkung des Lichts auf Ketoxidverbindungen.

(Eingegangen am 30. Oktober 1917.)

Oxidverbindungen werden im allgemeinen leicht zu den entsprechenden Ketonen isomerisiert:



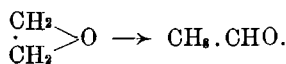
Diese Umlagerung tritt beim Erhitzen für sich allein oder bei Gegenwart von Katalysatoren wie Säuren, Aluminiumoxyd oder Metallen ein. So gibt z. B. Styrol-oxyd¹⁾ mit verdünnten Säuren Phenyl-acetaldehyd:



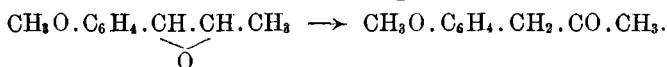
Äthyl-methyl-äthylenoxyd²⁾ beim Erhitzen auf 200° mit Metallen quantitativ Methyl-butanal:



Äthylen-oxyd³⁾ beim Erhitzen mit Aluminiumoxyd Acetaldehyd:



Einige erwähnenswerte Fälle von spontanen Umlagerungen sind von Hoering⁴⁾ gefunden worden. So gibt Anethol-oxyd beim Erhitzen auf 200° unter Wärmeentwicklung Anisyl-aceton:



¹⁾ Tiffeneau, Fourneau, C. r. 146, 697 [1908].

²⁾ Fourneau, Tiffeneau, C. r. 140, 1595 [1905].

³⁾ Ipatiew, B. 36, 2017 [1903].

⁴⁾ B. 38, 3480 [1905].

Die nahe Verwandtschaft der Oxidverbindungen vom Typus $R.CO.\underset{\text{O}}{\text{CH}}.\text{CH}.R_1$ mit den entsprechenden 1.3-Diketonen, die sich

bei ihren Reaktionen herausgestellt hat, ließ die Möglichkeit durchblicken, auch hier eine direkte Umlagerung ausführen zu können.

Keine der untersuchten Verbindungen zeigte beim Erhitzen mit oder ohne Katalysatoren irgend eine Tendenz, sich umzulagern. Das Erhitzen kann allerdings nicht besonders hoch getrieben werden, weil dann Zersetzung eintritt.

Die gesuchte Umlagerung:



kann jedoch durch Einwirkung von ultraviolettem Licht erzielt werden, eine Reaktion, die aus der empirischen Regel erklärt werden kann, daß die Einwirkung von Licht auf ein chemisches System in einer Mehrzahl von Fällen so verläuft, als ob dieses einer hohen Temperatur ausgesetzt sei.

Die Reaktion verläuft ähnlich den meisten photochemischen Prozessen langsam.

Der Umlagerung parallel machen sich auch sekundäre Reaktionen geltend, welche dazu beitragen, daß die Ausbeute an Diketonen winzig wird. Dank ihrer Eigenschaft, schwerlösliche Kupfersalze zu geben, können sie leicht in reinem Zustande isoliert werden.

Die Einwirkung von Licht ist bei drei Oxyden untersucht worden: Benzoyl-[*m*-nitro-phenyl]-oxidoäthan, Benzoyl-[*p*-chlor-phenyl]-oxidoäthan und Benzoyl-phenyl-oxidoäthan.

Für die Ausführung der Versuche wurde die fragliche Verbindung in Methylalkohol in einem Kolben aus durchsichtigem Quarz gelöst, der etwa zwei Zentimeter über dem Leuchtrohr einer Quecksilberlampe festgespannt wurde. Der abdampfende Methylalkohol wurde dann und wann ersetzt oder durch ein meterlanges, aufgesetztes, als Kühler wirkendes Glasrohr kondensiert.

Wurde auf diese Weise eine Lösung von dem Nitroglycid beleuchtet, so färbte sie sich binnen kurzem gelb. Nach einer halben Stunde bekommt die Lösung mit Eisenchlorid eine starke rotbraune Färbung und erfährt mit Kupferacetat eine Trübung. Wird die Beleuchtung 7 Stunden fortgesetzt, so erhält man mit einer Methylalkohol-Lösung von Kupferacetat einen graugrünen Niederschlag, der abfiltriert und mit warmem Alkohol gewaschen, von anhaftenden Verunreinigungen befreit werden kann. Wird das Salz mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, so erhält man das freie Diketon, das nach dem Umkrystallisieren bei

134—135° schmilzt und bei Mischprobe mit auf andere Weise erhaltener Substanz keine Depression zeigt. Das Präparat zeigt außerdem unter dem Mikroskop die für die Verbindung sehr charakteristische Krystallform. Die Ausbeute beträgt nur einige Milligramm.

Viel besser verläuft die Einwirkung des Lichts auf Benzoyl-*[p*-chlor-phenyl]-oxidoäthan.

Die Lösung färbt sich auch bei anhaltender Beleuchtung kaum merklich, und schmierige Nebenprodukte entstehen nur in geringer Menge.

100 ccm einer 1-proz. methylalkoholischen Lösung wurden sieben Stunden dem Lichte der Quecksilberlampe ausgesetzt und dann mit Kupferacetat gefällt. Das abgeschiedene Kupfersalz wog 0.267 g. Es wurde aus kochendem Eisessig umkrystallisiert und schied sich beim Abkühlen in den für die Verbindung charakteristischen rosettenförmigen Krystallgruppierungen aus. Das Kupfersalz wurde dann mit Alkohol und einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure gekocht; Wasser schlug aus der Lösung ein Öl nieder, das binnen kurzem krystallinisch erstarrte. Der Schmelzpunkt lag unscharf bei etwa 70°. Zur weiteren Reinigung wurde das Keton in Natronlauge gelöst und nach Abfiltrierung einer kleinen Menge ungelöster Substanz mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Das so erhaltene, in wolligen Nadeln krystallisierende Keton, zeigt aus Methylalkohol umgelöst denselben Schmelzpunkt, wie ein auf andere Weise dargestelltes Präparat (siehe unten). Die Mischprobe zeigt ebenfalls die Identität.

Benzoyl-phenyl-oxidoäthan lagert sich gleichfalls bei Beleuchtung um und gibt α -Oxybenzal-acetophenon. Das nach 6 Stdn. Belichtung ausgefällte Kupfersalz¹⁾ (0.2 g) wurde aus Eisessig umkrystallisiert.

3.075 mg Sbst. (nach Pregl): 7.97 mg CO₂, 1.08 mg H₂O.

C₃₀H₂₂O₄ Cu. Ber. C 70.62, H 4.35.

Gef. » 70.69, » 3.93.

Die Ursache dieser Umlagerung ist in den kurzwelligsten Strahlen zu suchen. Tauscht man den Quarzkolben gegen einen Glaskolben aus, so wird die Einwirkung viel schwächer. In diesem letzteren Falle kann man jedoch sogar mit Sonnenlicht eine Veränderung bekommen, wenn nur die Belichtung genügend lange fortgesetzt wird.

Zwei Glaskolben mit Methylalkohol-Lösungen von dem Nitro- und Chlorglycid wurden hinter Doppelfenster zwei Monate während des Sommers dem Tageslichte ausgesetzt. Das Nitroglycid erlitt dabei keine bemerkbare Veränderung; die Lösung des Chlorglycids gab

¹⁾ Vergl. Wislicenus, A, 308, 231 [1899].

schwache, aber sehr deutliche Reaktionen sowohl mit Eisenchlorid als auch mit Kupferacetat. Lösungen, die als Kontrollproben im Dunkeln gestanden hatten, gaben mit diesen Reagenzien keine Reaktion.

Um für diese Untersuchung ein Vergleichsmaterial zu erhalten, habe ich die 1.3-Diketone auch in anderer Weise dargestellt. Über die Darstellung und Eigenschaften des [*m*-Nitro- α -oxy-benzal]-acetophenons ist schon vorher berichtet worden¹⁾.

Bei einer späteren Gelegenheit habe ich in Ermangelung des nötigen Broms die dort beschriebene Methode aufgeben müssen.

Nach einer Beobachtung von Claisen²⁾ wird Acetyl-dibenzoylmethan durch Säuren oder Alkalien in Essigsäure und Dibenzoylmethan zersetzt.

Durch Einwirkung von *m*-Nitro-benzoylchlorid auf Natrium-benzoylacetone stellte ich Acetyl-*m*-nitro-dibenzoylmethan dar, das, ohne aus der Lösung isoliert zu werden, mit Salzsäure zersetzt wurde:



Ö Na

CO.C₆H₄.NO₂

Die Ausführung des Versuches wurde in Übereinstimmung mit dem von Claisen³⁾ für Acetyl-dibenzoylmethan ausgearbeiteten Verfahren vorgenommen.

8.1 g Benzoylacetone wurden in 75 ccm Alkohol gelöst; außerdem wurde eine Lösung von 2.3 g Natrium in 50 ccm Alkohol bereitet und 9.3 g (1 Mol. entsprechend) *m*-Nitro-benzoylchlorid in absolutem Äther zu einem Volumen von 20 ccm gelöst.

Zu der Benzoylacetone-Lösung wurde bei 0° 5 ccm Äthylat zugesetzt und dann nach Umschütteln 2 ccm Nitro-benzoylchlorid. Die Reaktionsmischung wurde 10 Minuten bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann wieder auf 0° gekühlt mit einer Äthylat- und einer Chloridportion versetzt usw. — Wenn alles eingetragen war, wurde die Lösung 4 Stunden bei 0° und 14 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Bei Zusatz von Wasser entstand eine stark gelbe, völlig klare Lösung, die beim Ansäuern mit Essigsäure ein gelbbraunes Öl abschied, das nicht zur Krysalisation gebracht werden konnte. Es wurde dann mit Alkohol und einigen ccm konz. Salzsäure gekocht. Beim Abkühlen fiel das [*m*-Nitro- α -oxy-benzal]-acetophenon in reinem Zustande aus. Ausbeute 7 g.

Als Material zur Darstellung von *p*-Chlor-dibenzoylmethan diente das *p*-Chlorbenzal-acetophenon. Wird dieses in Eisessig bromiert, so

1) B. 49, 2803 [1916].

2) A. 277, 192 [1893].

3) A. 291, 59 [1896].

erhält man zwei isomere Bromide $C_{15}H_{11}OClBr_2$ mit den Schmp. 180° und 126° , welche beide mit alkoholischem Kali das Diketon geben.

Sie müssen beide die Konstitution $C_6H_5.CO.CHBr.CHBr.C_6H_4.Cl$ haben.

Wie bekannt¹⁾, verbindet sich Benzal-acetophenon mit Brom in Ätherlösung zu zwei isomeren Bromiden $C_{15}H_{11}OBr_2$, das eine schwerlöslich mit Schmp. 157° , das andere leichtlöslich mit Schmp. $108-109^\circ$.

Diese beiden Isomerie-Erscheinungen sind wahrscheinlich Beispiele von Stereoisomerie. Die beiden Bromide stehen zueinander in demselben Verhältnis wie Dibrombernsteinsäure zu Isodibrombernsteinsäure (Racemische Form: inaktiver Form).

[*p*-Chlor-benzal]-acetophenon-Dibromid.

15 g *p*-Chlorbenzal-acetophenon²⁾ wurden in 50 g Eisessig aufgeschlämmt und in kleinen Portionen mit einer Lösung von 10 g Brom in 20 g Eisessig versetzt. Die ersten Zusätze werden träge, die folgenden fast momentan entfärbt. Die Reaktionsmischung erstarrt zuletzt zu einem dicken Krystallbrei, der abgesaugt und getrocknet wird. Ausbeute 23 g.

Zur Analyse wurde ein Teil davon aus Eisessig umkrystallisiert, wobei das reine Bromid in Gestalt von weißen Krystallnadeln anschießt, die in den meisten Lösungsmitteln schwerlöslich sind und bei $178-180^\circ$ schmelzen. Setzt man das Erhitzen fort, so fängt die Schmelze an, sich bei $190-193^\circ$ unter Braunfärbung und Gasentwicklung zu zersetzen.

0.1710 g Sbst.: 0.2794 g CO_2 , 0.0447 g H_2O und 0.0828 g Cl + Br.

$C_{15}H_{11}OClBr_2$. Ber. C 44.73, H 2.76, Cl + Br 48.53.

Gef. » 44.56, » 2.92, » 48.42.

Die Mutterlauge der oben erwähnten Verbindung gab mit Wasser einen weißen Niederschlag. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnte eine leichtlösliche, in dünnen Nadeln krystallisierende Verbindung erhalten werden. Schmelzpunkt $125-126^\circ$ und Zersetzungspunkt $142-143^\circ$.

0.1804 g Sbst.: 0.2959 g CO_2 , 0.0459 g H_2O und 0.0875 g Cl + Br.

$C_{15}H_{11}OClBr_2$. Ber. C 44.73, H 2.76, Cl + Br 48.53.

Gef. » 44.73, » 2.85, » 48.50.

¹⁾ Pond, York, Moore, Am. Soc. **23**, 790.

²⁾ Diese Verbindung ist in reinem Zustande weiß, nicht gelb, wie v. Waltherr und Rätze angeben (J. pr. [2] **65**, 280 [1902]).

[*p*-Chlor- α -oxy-benzal]-acetophenon.

Das Dibromid wurde unter dem Rückflußkühler mit Äthylalkohol gekocht, unter Zusatz von 3 Mol. Kaliumhydrat in geringster Menge Wasser gelöst. Das Alkali wurde in kleinen Portionen, je nachdem es verbraucht wurde, zugesetzt. Die Lösung wurde dann mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert und eine halbe Stunde weiter gekocht. Wasser fällte ein Öl aus, das nach einigem Stehen krystallinisch erstarrte.

Das so erhaltene Diketon kann nicht durch bloßes Umkrystallisieren gereinigt werden, da es aus den Lösungen in Gestalt eines aus dünnen, zusammengefilzten Nadelchen bestehenden Niederschlages ausfällt, der in Lösung befindliche Stoffe mitreißt.

Das Keton wurde zur Reinigung in Alkohol gelöst und mit einer Methylalkohol-Lösung von Kupferacetat gefällt. Dasselbe erhaltene Kupfersalz wurde auf der Nutsche mit heißem Alkohol gewaschen und dann aus siedendem Eisessig umkrystallisiert, wobei es in wohlausgebildeten, dunkelgrünen Krystallrosetten erhalten wird.

Dieses reine Kupfersalz wurde mit Alkohol unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure gekocht, bis alles in Lösung gegangen war, wonach mit Wasser gefällt wurde. Das Präparat wurde zuletzt aus Methylalkohol umkrystallisiert. Es bildet gelblich-weiße Krystalle vom Schmp. 89°.

0.1858 g Sbst.: 0.4732 g CO₂, 0.0740 g H₂O, 0.0254 g Cl.

C₁₅H₁₁O₂Cl. Ber. C 69.63, H 4.29, Cl 13.72.

Gef. » 69.46, » 4.46, » 13.67.

Die Verbindung ist wie das »Dibenzoyl-methan« kein Diketon in strengem Sinne, sondern ein Keto-Enol.

Titrierung nach Kurt Meyer: 0.1621 g Sbst.: 12.57 ccm 0.0999 *n*-Thiosulfatlösung. Enolgehalt gefunden 100.1 %.

Upsala, Universitätslaboratorium.