

180. F. Arndt und P. Nachtwey: Über die Addition von Halogen an Dibenzal-aceton.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. April 1926.)

Bei früherer Gelegenheit¹⁾ wurde kurz erwähnt, daß wir bei der Einwirkung von Chlor auf Dibenzal-aceton nach der Vorschrift von Hellthaler²⁾ bei wiederholten Versuchen nicht das von Hellthaler beschriebene Tetrachlorid erhielten, sondern das von ihm nicht erwähnte und bis dahin unbekannte Dichlorid. Auf freundliche private Anregung von Hrn. Vorländer wurden nunmehr die Bildungsbedingungen beider Chloride festgestellt: Bei Eiskühlung (welche Hellthaler nach Lösung des Dibenzalacetons vorschreibt) führt, übereinstimmend mit unserer früheren Erfahrung, die Einwirkung von Chlor, selbst mehrstündige eines großen Überschusses in homogenem System, nur zu dem Dichlorid; das Hellthalersche Tetrachlorid dagegen wird erhalten, wenn überschüssiges Chlor bei Zimmertemperatur genügend lange einwirkt. Das Dichlorid addiert Brom, aber recht langsam; Dibenzalaceton-dibromid³⁾ addiert Chlor erst bei längerer Einwirkung in der Hitze. Allgemein erfolgt also die Addition von Halogen, besonders von Chlor, an die zweite Doppelbindung erheblich schwerer als an die erste. Auf beiden Wegen wurde das gleiche Dichlorid-dibromid erhalten; die theoretisch möglichen Stereoisomeren traten hier also nicht auf.

Beschreibung der Versuche.

Dibenzalaceton-dichlorid: Gepulvertes, reines Dibenzalaceton wird in der 5-fachen Menge trocknen Tetrachlorkohlenstoffs suspendiert und zunächst bei Zimmertemperatur trocknes Chlor eingeleitet, bis, nach wenigen Minuten, alles gelöst ist; dann wird mit Eis gekühlt und weiter Chlor eingeleitet, bis nach 10—15 Min. das Reaktionsgemisch von weißer Ausscheidung erfüllt ist. Diese gibt aus Eisessig farblose Nadelchen, Schmp. 128—129°. Lösung in konz. Schwefelsäure zuerst sattgelb, dann mehr orange, bei längerem Stehen Trübung und Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und heißem Tetrachlorkohlenstoff.

¹⁾ B. 58, 1641 [1925]. — Wie dort hervorgehoben, bestand natürlich keinerlei Anlaß, die Angaben Hellthalers über das Tetrachlorid als solches zu bestreiten.

²⁾ Th. Hellthaler, A. 406, 151 [1914].

³⁾ P. Groebel, B. 36, 1497 [1903]. — Wir erhielten aus eisgekühlter Chloroform-Lösung von Dibenzal-aceton mit der berechneten Menge Brom das Dibromid sofort rein und frei von Tetrabromid. Kleine Mengen kann man gut aus Eisessig umkrystallisieren, wenn man zu langes Erwärmen vermeidet. Schmp. 163°.

0.1801 g Sbst.: 0.4418 g CO₂, 0.0743 g H₂O, 0.0418 g Cl (Dennstedt).

C₁₇H₁₄OCl₂. Ber. C 66.88, H 4.62, Cl 23.25. Gef. C 66.90, H 4.62, Cl 23.21.

Das gleiche Dichlorid wurde auch bei 2-stdg. Versuchsdauer bei 0° erhalten; ebenso auch, wenn in eine Lösung von Dibenzal-aceton in der nötigen Menge Tetrachlorkohlenstoff Chlor zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 0° bis zur Sättigung eingeleitet, 4 Stdn. bei 0° stehen gelassen und dann im Vakuum eingedampft und aus Eisessig kristallisiert wurde.

Dibenzalaceton-tetrachlorid: Man leitet in die Suspension von Dibenzal-aceton in der 5-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff ca. 1/2 Stde. bei Zimmertemperatur Chlor ein und kühlt erst dann mit Eis, was hier nur den Sinn hat, das gelöste Tetrachlorid zur Ausscheidung zu bringen. Eigenschaften übereinstimmend mit den Angaben von Hellthaler: Aus Eisessig sehr feine, verfilzte Krystallmasse, Schmp. 138—139°; konz. Schwefelsäure löst nicht und wird nicht angefärbt.

Dibenzal-Monochlor-aceton: Aus dem Dichlorid durch Kochen mit alkoholischer Kaliumacetat-Lösung. Hellgelbe Krystalle aus Methylalkohol, Schmp. 80—81°. Lösung in konz. Schwefelsäure stark orangerot.

0.1574 g Sbst.: 0.4389 g CO₂, 0.0685 g H₂O, 0.0207 g Cl.

C₁₇H₁₃OCl. Ber. C 75.96, H 4.88, Cl 13.20. Gef. C 76.05, H 4.87, Cl 13.15.

Dibenzalaceton-dichlorid-dibromid: Man löst das Dichlorid bei ca. 20° in der nötigen Menge Tetrachlorkohlenstoff und läßt mit etwas mehr als 2 Atomen Brom 2 Stdn. stehen; während dieser Zeit scheidet sich das Dichlorid-dibromid als flockig-krystalliner Niederschlag aus. Oder man löst Dibenzalaceton-dibromid³⁾ in heißem Tetrachlorkohlenstoff, leitet in die siedende Lösung etwa 1 Stde. Chlor ein und kühlt dann mit Eis, worauf das Dichlorid-dibromid sich ausscheidet. In beiden Fällen aus Eisessig seidige Nadeln, Sintern bei 176°, Schmp. 178—179°. Konz. Schwefelsäure löst nicht und wird nicht angefärbt.

0.1028 g Sbst.: 0.1640 g CO₂, 0.0297 g H₂O, 0.0509 g Halogen.

C₁₇H₁₄OCl₂Br₂. Ber. C 43.88, H 3.04, Hal. 49.64. Gef. C 43.51, H 3.23, Hal. 49.51.

181. F. Arndt, A. Kirsch und P. Nachtwey: Über einige Derivate der Thio-salicylsäure und des Oxy-3-thionaphthens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. April 1926.)

Die nachfolgenden Versuche, die zum größeren Teil schon mehrere Jahre zurückliegen¹⁾, sollen hier mitgeteilt werden, weil sie u. a. zu einer kürzlich erschienenen Untersuchung von F. Feist²⁾ neue Gesichtspunkte bringen. Ihr ursprünglicher Zweck war, eine bequeme Darstellung für *o*-Mercapto-acetophenon zu finden. Dieser Stoff war im damaligen Schrifttum zweimal erwähnt: Nach D. R. P. 198509³⁾ der Höchster Farbwerke wird es aus *o*-Amino-acetophenon nach Leuckhardt gewonnen, wobei aber die schwere Zugänglichkeit des Amino-acetophenons im Wege steht; von Ruhemann⁴⁾ war es durch Alkalisplaltung von Thioflavon erhalten worden. Es war daher zu erwarten, daß es auch durch entsprechende

¹⁾ Dissertation A. Kirsch, Breslau 1924. ²⁾ F. Feist, B. 58, 2311—17 [1925].

³⁾ C. 1908, I 2118. ⁴⁾ S. Ruhemann, B. 46, 3393 [1913].