

349. Erich Benary: Über einige aromatische Oxymethylenketone und deren Derivate.

(Eingegangen am 1. Oktober 1928.)

Im Zusammenhang mit der früher beschriebenen Synthese von Pyridin-Ketonen aus Oxymethylenketonen bei der Behandlung mit Ammoniumacetat und Eisessig¹⁾ sind noch einige aromatische Oxymethylenketone in dieser Richtung untersucht worden. Während die Reaktion beim Oxymethylenacetophenon¹⁾ zu einem Gemisch von Pyridin-Keton und Imino-Verbindung führte, wurden aus den weiterhin geprüften kernsubstituierten Oxymethylenketonen nur Imino-Verbindungen erhalten; dagegen war Basisches höchstens in Spuren nachzuweisen. Geprüft wurden die Oxymethylenketone aus *p*-Methyl-, *p*-Methoxy-, *p*-Brom-, *p*-Chlor-, *m*-Nitro- und *m*-Cyanacetophenon. Die neuen Oxymethylenketone waren auch hier, wie die beiden ersten, schon früher beschriebenen Verbindungen²⁾ kristallisiert zu erhalten und recht beständig. Die *p*-Brom- und *p*-Chlorverbindungen ließen sich nach K. H. Meyer mit Brom als Enole titrieren.

Beschreibung der Versuche.

Oxymethylen-*p*-bromacetophenon, Br.C₆H₄.CO.CH:CH.OH.

Zu 3 g Natrium in 30 ccm absol. Äther wurde unter Eiskühlung allmählich ein Gemisch von 26 g *p*-Bromacetophenon und 10 g Ameisensäurem Äthyl zufließen gelassen. Allmählich scheidet sich dann ein Natriumsalz in gelben Flocken aus. Die rohe Oxymethylen-Verbindung, die man beim Zerlegen des mit Äther gewaschenen Salzes mittels Äthers und verd. Schwefelsäure erhält, wurde durch Aufnehmen in Sodalösung gereinigt, wobei ein brauner, amorpher Rückstand hinterblieb. Auf Zusatz von verd. Schwefelsäure fiel das Oxymethylenketon dann in gelben Flocken aus. Man erhält es aus Petroläther in harten, gelben Nadeln vom Schmp. 71–72°.

0.1775 g Sbst.: 0.3107 g CO₂, 0.0531 g H₂O. — 0.1017 g Sbst.: 0.0837 g AgBr.
C₉H₇O₂Br. Ber. C 47.58, H 3.11, Br 35.21
Gef. „ 47.74, „ 3.35, „ 35.02.

In organischen Mitteln, außer in Ligroin und Petroläther, ist es leicht löslich. Seine alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid stark rot gefärbt. Das Kupfersalz kristallisiert aus Chloroform in grünen Nadeln, die sich gegen 268° unter Schwarzfärbung zersetzen.

0.1924 g Sbst.: 0.0205 g CuO. — [C₈H₆O₂Br]₂Cu. Ber. Cu 12.32. Gef. Cu 12.25.

Das Anilid gewinnt man aus dem Natriumsalz in Wasser mit salzsaurem Anilin. Aus Alkohol erhält man es in gelben, verfilzten Nadeln, die bei 178° schmelzen.

0.0999 g Sbst.: 0.0633 g AgBr. — 0.1328 g Sbst.: 5.6 ccm N (23°, 747 mm).
C₁₅H₁₂ONBr. Ber. Br 26.45, N 4.64. Gef. Br 26.96, N 4.78.

¹⁾ B. 57, 828 [1924], 60, 914 [1927].

²⁾ B. 59, 108 [1926].

³⁾ Die Versuche betreffend *p*-Bromacetophenon vgl. Walter Baumann, Dissert., Berlin 1926, die betreffend *p*-Chlor-, *m*-Nitro- und *m*-Cyanacetophenon vgl. Gustav Adolf Bitter, Dissert., Berlin 1927.

1-Phenyl-5(3)-*p*-bromphenyl-pyrazol

gewinnt man aus dem Oxymethylen-keton mit Phenyl-hydrazin auf dem Wasserbade. Auf Zusatz von verd. Essigsäure fällt es aus. Es bildet, aus wenig Alkohol krystallisiert, silberglänzende Blättchen, die bei 127° schmelzen.

0.1307 g Sbst.: 0.2892 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.1376 g Sbst.: 0.0863 g AgBr. — 0.1132 g Sbst.: 9.4 ccm N (21°, 743 mm).

C₁₅H₁₁N₂Br. Ber. C 60.20, H 3.71, N 9.37, Br 26.73. Gef. C 60.35, H 3.96, N 9.43, Br 26.69.

In den meisten organischen Mitteln, außer Petroläther, löst sich das Pyrazol leicht.

Imino-bis-formyl-*p*-brom-acetophenon

scheidet sich allmählich aus, wenn man eine ätherische Lösung von Oxymethylen-*p*-brom-acetophenon, mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumacetat in Eisessig vermischt, mehrere Tage stehen läßt. Man kocht die Substanz mit verd. Salzsäure aus und reinigt durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig. Es bildet dann gelbe Nadeln vom Schmp. 217°.

0.1423 g Sbst.: 0.2587 g CO₂, 0.0397 g H₂O. — 0.1689 g Sbst.: 0.1457 g AgBr.

C₁₈H₁₃O₂NBr₂. Ber. C 49.66, H 3.01, Br 36.75. Gef. C 49.58, H 3.12, Br 36.71.

Oxymethylen-*p*-chlor-acetophenon.

Man gibt zu 7 g frisch hergestelltem Natriumäthylat unter absol. Äther bei Eiskühlung allmählich ein Gemisch von 20 g *p*-Chlor-acetophenon⁴⁾ und 10 g ameisensaurem Äthyl. Nach 12-stdg. Stehen saugt man das gebildete gelbe Natriumsalz ab. Die Oxymethylen-Verbindung reinigt man durch Krystallisieren aus Petroläther, wobei die Verunreinigungen als braune, amorphe Masse zurückbleiben. Sie bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 48—49°, deren alkohol. Lösung mit Eisenchlorid intensive Rotfärbung zeigt.

0.1607 g Sbst.: 0.3494 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.1094 g Sbst.: 0.0861 g AgCl.

C₉H₇O₂Cl. Ber. C 59.18, H 3.84, Cl 19.43. Gef. C 59.30, H 3.84, Cl 19.47.

Ausgenommen Petroläther, ist das Oxymethylen-keton in organischen Mitteln leicht löslich.

Sein Anilid bildet aus Alkohol grünlichgelbe Nadeln vom Schmp. 163 bis 164°.

0.0684 g Sbst.: 0.1755 g CO₂, 0.0287 g H₂O.

C₁₅H₁₂ONCl. Ber. C 69.90, H 4.66. Gef. C 69.98, H 4.70.

In organischen Mitteln, außer Petroläther, ist es leicht löslich.

Imino-bis-formyl-*p*-chlor-acetophenon,

wie die Bromverbindung hergestellt, krystallisiert aus Eisessig in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 204°.

0.1234 g Sbst.: 0.2837 g CO₂, 0.0392 g H₂O. — 0.1130 g Sbst.: 4.05 ccm N (17.5°, 747 mm).

C₁₈H₁₃O₂NCl₂. Ber. C 62.43, H 3.79, N 4.05. Gef. C 62.70, H 3.56, N 4.14.

⁴⁾ Collet, Compt. rend. Acad. Sciences **125**, 718, [1897]; Bull. Soc. chim. France [3] **21**, 69 [1899].

1 Phenyl-5(3)-*p*-chlorphenyl-pyrazol,

analog der Bromverbindung erhalten, bildet aus wenig Alkohol zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 118⁰.

0.1352 g Sbst.: 0.3509 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.1104 g Sbst.: 11.05 ccm N (19.5⁰, 743 mm).

C₁₆H₁₁N₂Cl. Ber. C 70.63, H 4.36, N 11.10. Gef. C 70.79, H 4.40, N 11.42.

Oxymethylen-*m*-nitro-acetophenon.

Zu 4 g Natriumäthylat unter 50 ccm absol. Äther wurde allmählich ein Gemisch von 10 g *m*-Nitro-acetophenon⁵⁾ und 6 g Ameisensäurem Äthyl unter Eiskühlung gegeben. Es scheidet sich dann beim Stehen ein Natriumsalz in rotbraunen Flocken ab. Löst man das abgesaugte und mit Äther gewaschene Salz in Wasser, so fällt auf Zusatz von verd. Schwefelsäure eine braune, harzige Masse aus, der sich das Oxymethylen-ke-ton durch Auskochen mit Petroläther entziehen läßt. Daraus wiederholt umkristallisiert, stellt es hellgelbe Nadeln vor, die bei 85⁰ schmelzen. Die Ausbeute ist sehr gering, wahrscheinlich deshalb, weil das Natriumäthylat allein schon auf die Nitrogruppe einwirkt.

0.1098 g Sbst.: 0.2251 g CO₂, 0.0361 g H₂O.

C₉H₇O₄N. Ber. C 55.96, H 3.63. Gef. C 55.92, H 3.68.

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

Das Anilid scheidet sich aus Alkohol beim Ausspritzen mit Wasser in hellgelben Nadeln vom Schmp. 151⁰ (vorher Braunfärbung) ab.

0.0848 g Sbst.: 0.2082 g CO₂, 0.0349 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₃N₂. Ber. C 67.16, H 4.48. Gef. C 66.96, H 4.60.

Die Iminoverbindung, aus dem Oxymethylen-ke-ton beim Stehen der ätherischen Lösung mit Ammoniumacetat in Eisessig erhalten, bildet gelbliche, weiche Nadeln vom Schmp. 215—216⁰.

0.0835 g Sbst.: 0.1794 g CO₂, 0.0260 g H₂O.

C₁₈H₁₃O₆N₃. Ber. C 58.85, H 3.54. Gef. C 58.60, H 3.48.

Oxymethylen-*m*-cyan-acetophenon

entsteht aus *m*-Cyan-acetophenon⁶⁾ bei Kondensation mit Ameisensäure-ester mittels Natriumäthylats unter Äther in der üblichen Weise. Aus der Lösung des gelben Natriumsalzes in Wasser fällt verd. Schwefelsäure das Oxymethylen-ke-ton als gelbe, filtrierbare Masse. Aus verd. Alkohol bildet es hellgelbe Nadeln vom Schmp. 103—104⁰.

0.1021 g Sbst.: 0.2608 g CO₂, 0.0385 g H₂O. — 0.1151 g Sbst.: 7.9 ccm N (19⁰, 749 mm).

C₁₀H₇O₂N. Ber. C 69.36, H 4.05, N 8.09. Gef. C 69.66, H 4.22, N 7.93.

Das Keton ist in den üblichen Solvenzien leicht löslich. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid tiefrot gefärbt.

Die hellgelbe Iminoverbindung daraus zeigt, mittels Eisessigs gereinigt, den Schmp. 165⁰.

0.0781 g Sbst.: 0.2104 g CO₂, 0.0367 g H₂O.

C₂₀H₁₃O₂N₃. Ber. C 73.40, H 3.98. Gef. C 73.48, H 4.26.

⁵⁾ Rupe, Braun und v. Zembruski, B. **34**, 3522 [1901].

⁶⁾ Rupe und v. Majewski, B. **33**, 3407 [1900]; Rupe, Braun und v. Zembruski, l. c.

Imino-bis-formyl-methyl-*p*-tolyl-keton⁷⁾,

aus [Oxymethylen-methyl]-*p*-tolyl-keton⁸⁾ in der üblichen Weise bereitet, erhält man aus Eisessig in glänzenden Blättchen vom Schmp. 155 bis 156⁰.

0.1242 g Sbst.: 0.3582 g CO₂, 0.0692 g H₂O. — 0.1333 g Sbst.: 5.35 ccm N (23⁰, 746 mm).

C₂₀H₁₉O₂N. Ber. C 78.66, H 6.26, N 4.58. Gef. C 78.68, H 6.23, N 4.57.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert gelbgrün.

Imino-bis-formyl-*p*-methoxy-acetophenon

aus ω-Oxymethylen-*p*-methoxy-acetophenon erhältlich, bildet aus Eisessig glänzende Blättchen vom Schmp. 188—189⁰.

0.1262 g Sbst.: 0.3300 g CO₂, 0.0627 g H₂O. — 0.1207 g Sbst.: 4.55 ccm N (23⁰, 742 mm).

C₂₀H₁₉O₄N. Ber. C 71.49, H 5.66, N 4.15. Gef. C 71.34, H 5.56, N 4.23.

350. Fr. Hein und E. Markert: Über das Triphenylchrom, sowie zur Kenntnis des Tetraphenylchroms und Diäthylthalliums.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 12. September 1928.)

Wie vor einiger Zeit mitgeteilt wurde, war es gelungen, das den Tetraphenylchromsalzen, (C₆H₅)₄Cr.X, zugrunde liegende Radikal, das Tetraphenylchrom, (C₆H₅)₄Cr, durch Elektrolyse des Jodids (C₆H₅)₄Cr.J in flüssigem Ammoniak darzustellen¹⁾. Es war uns nun möglich, nach dem gleichen Verfahren auch das Triphenylchrom, (C₆H₅)₃Cr, zu gewinnen, denn das in flüssigem NH₃ einigermaßen lösliche Triphenylchromjodid verhielt sich bei der Elektrolyse ähnlich wie das entsprechende Tetra-Salz, und aus der verhältnismäßig gut leitenden Lösung begann sich schon bei Anwendung niedriger Spannungen an der Kathode das Triphenylchrom in Gestalt eines amorphen, stark zum Abblättern neigenden Belags abzuscheiden. Dieser wurde bei genügender Vorsicht praktisch unzersetzt erhalten und war von stumpfer, braungelber Farbe; auch erschien er vollkommen trocken und ließ sich leicht zerreiben. Ähnlich dem Tetraphenylchrom, ja sogar noch in höherem Maße, war auch dieses Radikal sehr unbeständig und begann bereits bei der Isolierung Diphenyl abzuspalten. Die sich hierdurch verkündende Zersetzung machte so rasche Fortschritte, daß an eine auch nur vorübergehende Aufbewahrung nicht gedacht werden konnte. Selbst im Vakuum bzw. unter Stickstoff büßten die Präparate über Nacht fast völlig ihre Farbe unter Absonderung zahlreicher irisierender Diphenyl-Kryställchen ein. Bei Luft-Zutritt wurde das Triphenylchrom alsbald klebrig und ging hierbei, soweit nicht andere Umsetzungen erfolgten, in Triphenylchromhydroxyd über. Unter geeigneten Bedingungen

⁷⁾ Die beiden letzten Versuche hat Kurt Charisius, vergl. Dissertat. Berlin 1925, ausgeführt. ⁸⁾ B. 59, 111 [1926].

¹⁾ Fr. Hein und W. Eissner, B. 59, 362 [1926].