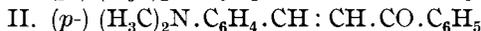


349. P. Pfeiffer und H. Kleu:
Isomerie bei halochromen Verbindungen (II. Mitteil. ¹⁾).

(Eingegangen am 16. Oktober 1933.)

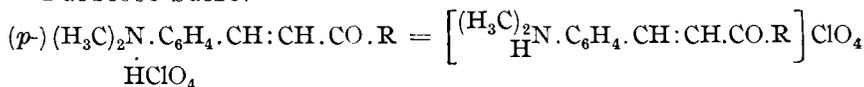
In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung¹⁾ haben wir gezeigt, daß die von der Theorie der Lokalisation der Restaffinitäten geforderten Isomerie-Erscheinungen bei den Säure-Verbindungen von Amino-ketonen in der Tat realisierbar sind.

Von den beiden Amino-ketonen I und II leiten sich je 2 Perchlorate

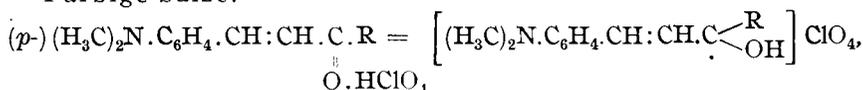


ab, von denen das eine jedesmal farblos, das andere aber farbig (blau bzw. rosa-violett) ist. Die Konstitution der isomeren Salze wird durch die folgenden Formeln wiedergegeben:

Farblose Salze:

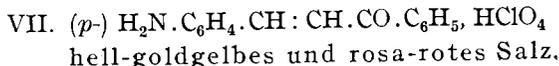
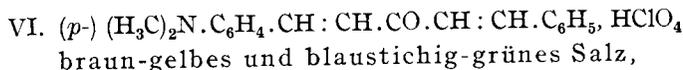
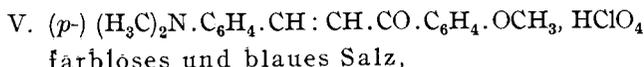
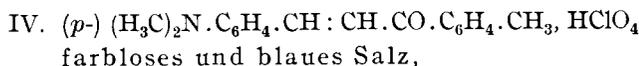
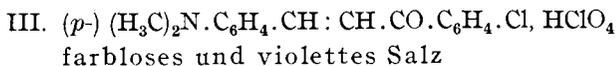


Farbige Salze:

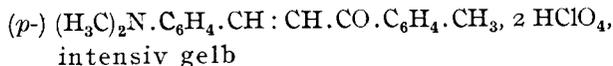


nach denen in den farblosen Salzen Ammoniumsalze, in den farbigen Salzen aber Oxoniumsalze (Carbeniumsalze) vorliegen.

Die Fortsetzung der Untersuchung hat nun folgendes ergeben: Die Bildung isomerer Monoperchlorate scheint für Amino-ketone ganz allgemein charakteristisch zu sein. Wir haben noch folgende Paare isomerer Salze darstellen können:

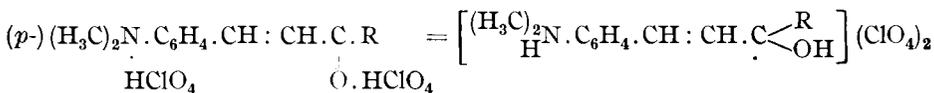


Außerdem gelang es in einigen Fällen, die von der Theorie geforderten Di-perchlorate zu isolieren:



¹⁾ B. 66, 1058 [1933].

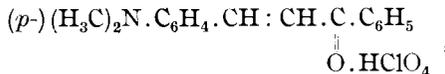
denen wir die allgemeine Formel:



geben müssen.

Von den isomeren Monoperchloraten sind die Ammoniumsalze meist farblos, jedenfalls weniger tiefartig als die zugrundeliegenden Ketone, ja in einzelnen Fällen sogar weniger tiefartig als die entsprechenden Ketone ohne Aminogruppen. Durch die Ammoniumsalz-Bildung wird also in einer Reihe von Fällen nicht nur die auxochrome Wirkung der Aminogruppe aufgehoben, sondern darüber hinaus noch ein hypsochromer Effekt erzielt.

Bei den farbigen Oxoniumsalzen kommt die auxochrome Wirkung der freien Aminogruppe stark zur Geltung. Diese Salze sind stets erheblich tieferartig als die entsprechenden Oxoniumsalze ohne Aminogruppen. Nimmt man zum Vergleich der Farbtiefe der einzelnen Oxoniumsalze als Ausgangspunkt die rosa-violette Verbindung:



so sieht man, daß bei der Einführung eines *p*-ständigen Chloratoms in den Phenylkern nur eine geringfügige Farbvertiefung eintritt (von rosa-violett nach violett) und daß beim Ersatz der Dimethylaminogruppe durch die Aminogruppe eine geringe Erhöhung der Farbe von rosa-violett nach rosa-rot erfolgt, daß aber der Ersatz des Phenylrestes durch eine Methylgruppe, oder die Einführung eines *p*-ständigen Methyls oder Methoxyls eine starke Farbvertiefung nach blau bedingt, und daß die rosa-violette Farbe unserer Ausgangsverbindung nach blau-stichig grün umschlägt, wenn man zwischen das Carbonyl und den Phenylrest eine Äthylen-Lücke einschaltet. — Die wenig tiefen Farben unserer Diperchlorate bedürfen keiner weiteren Erörterung.

Durch Wasser werden alle Perchlorate leicht in die Komponenten gespalten, doch zeigen die isomeren Salze bei der Hydrolyse im allgemeinen charakteristische Unterschiede, die noch dazu nach verschiedenen Richtungen hin liegen können. So werden von den isomeren Perchloraten des [Dimethylamino-benzal]-acetophenons und des [Dimethylamino-benzal]-chloracetophenons die farbigen Oxoniumsalze durch Wasser erheblich leichter gespalten als die farblosen Ammoniumsalze. Während 0.05 g der farbigen Perchlorate schon durch 2–3 Tropfen Wasser völlig hydrolysiert werden, muß man die farblosen Perchlorate mit etwa 12 Tropfen Wasser verreiben, um völlige Hydrolyse zu erzielen.

Gerade umgekehrt aber liegen die Stabilitäts-Verhältnisse bei den isomeren Perchloraten des [Dimethylamino-benzal]-methylacetophenons und [Dimethylamino-benzal]-methoxyacetophenons. Die auxochromen Gruppen CH_3 und OCH_3 stabilisieren die Oxoniumsalz-Gruppierungen, so daß in diesen Fällen die farblosen Perchlorate erheblich leichter hydrolysiert werden als die farbigen.

Über die Darstellung der isomeren Perchlorate kann man ganz allgemein sagen, daß die farblosen bzw. hellfarbigen Ammoniumsalze zweck-

mäßig durch Lösen der Amino-ketone in überschüssiger, verdünnter, wäßriger Überchlorsäure erhalten werden, wobei die besten Krystallisations-Bedingungen in jedem einzelnen Falle besonders ausprobiert werden müssen.

Für die Gewinnung der farbigen Oxoniumperchlorate kann man in vielen Fällen die Tatsache benützen, daß sie die primären Hydrolysen-Produkte der Diperchlorate sind. So gibt das orange-braune Diperchlorat des Dimethylamino-dibenzal-acetons schon beim Liegen an der Luft unter Verlust eines HClO_4 -Moleküls ein grünes, und das gelbe Diperchlorat des [Dimethylamino-benzal]-methyl-acetophenons mit etwas Wasser ein blaues Monoperchlorat. Aber auch dann, wenn sich die Diperchlorate wegen allzu großer Löslichkeit nicht leicht isolieren lassen, geht man bei der Darstellung der Oxoniumperchlorate im allgemeinen über die Diperchlorate, indem man die Lösungen der Amino-ketone in 70-proz. wäßriger Überchlorsäure, in der die Diperchlorate enthalten sind, mit etwas Wasser verdünnt.

Nur in den beiden Fällen, in denen die farbigen Perchlorate so überaus leicht durch Wasser hydrolysiert werden, beim [Dimethylamino-benzal]-acetophenon und beim [Dimethylamino-benzal]-chlor-acetophenon, führt dieses Verfahren nicht zum Ziel. Um auch hier die farbigen Oxoniumsalze zu erhalten, stellt man zunächst die farblosen Ammoniumsalze dar und isomerisiert diese zu den farbigen Isomeren durch Krystallisation aus Chlor-essigsäure.

Überhaupt lassen sich, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, die isomeren Perchlorate leicht gegenseitig ineinander überführen, die farbigen in die farblosen durch Krystallisation aus verd. wäßriger Überchlorsäure, die farblosen in die farbigen im allgemeinen durch Lösen in konz. wäßriger Überchlorsäure und Verdünnen der Lösungen mit wenig Wasser; nur in den beiden letztgenannten Fällen muß man zur Isomerisierung der farblosen zu den farbigen Salzen die „Chlor-essigsäure-Methode“ anwenden.

Es ist wohl selbstverständlich, daß die von uns untersuchten Isomerie-Erscheinungen im Prinzip mit sichtbaren Farbunterschieden nichts zu tun haben, sondern stets dann auftreten werden, wenn sich Säure-Moleküle an zwei verschiedenen Stellen eines Moleküls anlagern können. Aus reinen Zweckmäßigkeits-Gründen wählt man aber bei Untersuchungen dieser Art am besten zunächst Beispiele aus der Chemie halochromer Verbindungen.

Beschreibung der Versuche.

1) Perchlorate des [*p'*-Dimethylamino-benzal]-*p*-chlor-acetophenons.

Zur Darstellung des Ketons gibt man zur Lösung von 7.5 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und 7.5 g *p*-Chlor-acetophenon in 30 ccm 96-proz. Alkohol 20 Tropfen 10-proz. Natronlauge und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Beim Erkalten krystallisiert das Chalkon in langen, gelben Nadeln aus. Mehrfach aus siedendem Alkohol umgelöst: Gelbe Nadeln vom Schmp. 140—140.5°.

4.202 mg Sbst.: 0.178 ccm N (22.5°, 758 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ONCl}$. Ber. N 4.91. Gef. N 4.88.

Farbloses Perchlorat: Man löst 0.2 g Keton unter schwachem Erwärmen in 2 ccm 70-proz. Überchlorsäure und gibt zu der noch warmen, orange-gelb gefärbten Lösung so viel Wasser, daß sich der zunächst ent-

stehende Niederschlag beim Umrühren eben wieder auflöst. Beim Erkalten kristallisiert dann das Perchlorat in schönen, farblosen Nadeln aus, die im Vakuum über Natronkalk getrocknet werden.

0.0987 g Sbst. verbraucht. 5.1 ccm n_{20}^{\prime} -NaOH²⁾.

$C_{17}H_{16}ONCl, HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 26.03. Gef. $HClO_4$ 25.96.

Das Salz wird durch Wasser verhältnismäßig schwierig hydrolysiert; 0.05 g Sbst. brauchten zur Hydrolyse mehr als 12 Tropfen Wasser. Das Hydrolysenprodukt ist sowohl dem Schmelzpunkt wie der Mischprobe nach unverändertes Ausgangsmaterial. In Eisessig löst sich das Salz beim Erwärmen mit schwach violetter Farbe. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich unter Entfärbung das farblose Salz unverändert wieder aus.

Violettes Perchlorat: Man versetzt 3 g Chlor-essigsäure mit 1 ccm Eisessig, erhitzt, bis eine klare Flüssigkeit entstanden ist, und trägt 0.1 g farbloses Perchlorat ein. Es entsteht eine blau-violette Lösung, die man mit etwas Äther versetzt und so lange vorsichtig erwärmt, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. Beim Erkalten fällt dann das farbige Perchlorat in blau-violetten Kryställchen aus, die durch mehrfaches Dekantieren mit Äther von anhaftender Chlor-essigsäure befreit und dann auf Ton im Vakuum über Natronkalk getrocknet werden. Das Salz ist frei von Chlor-essigsäure.

0.0701, 0.0833 g Sbst. verbraucht. 3.68, 4.34 ccm n_{20}^{\prime} -NaOH.

$C_{17}H_{16}ONCl, HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 26.03. Gef. $HClO_4$ 26.37, 26.18.

Die Hydrolyse des Salzes erfolgt spielend leicht: 0.05 g des Salzes werden durch 2—3 Tropfen Wasser völlig hydrolysiert. Das Hydrolysen-Produkt ist nach Schmp. (138—139⁰) und Misch-Schmp. (138—140⁰) reines Ausgangsmaterial. In Eisessig löst sich das Salz beim schwachen Erwärmen mit rot-oranger Farbe; beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung blaß-violette Krystalle ab. Zur Umwandlung des farbigen in das farblose Perchlorat löst man das violette Salz vorsichtig in nicht zu viel heißer, 70-proz. Überchlorsäure und gibt tropfenweise Wasser hinzu; es scheidet sich dann bald das isomere farblose Salz aus.

2) Perchlorate des [*p*'-Dimethylamino-benzal]-*p*-methyl-acetophenons.

Zur Darstellung des Ketons löst man 7.5 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und 7.5 g *p*-Methyl-acetophenon in 30 ccm 96-proz. Alkohol, gibt zu der rot-orangen Lösung 20 Tropfen 10-proz. Natronlauge und erwärmt das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich dann das gesuchte Keton in sehr guter Ausbeute in krystallinischer Form aus. Mehrfach aus siedendem Alkohol umgelöst: Goldgelbe, derbe Krystalle vom Schmp. 122—123⁰.

11.506 mg Sbst.: 0.540 ccm N (20.5⁰, 744 mm).

$C_{18}H_{19}ON$. Ber. N 5.28. Gef. N 5.35.

Farbloses Monoperchlorat: Man versetzt 0.3 g Keton mit 3 ccm 70-proz. wäßriger Überchlorsäure und erwärmt schwach auf dem Wasserbade. Die intensiv gelbe Lösung wird noch heiß in eine kalte Mischung von 3 ccm 70-proz. wäßriger Überchlorsäure und 37 ccm Wasser gegossen. Es entsteht so eine gelblich-weiße Trübung, die bald in einen fein-krystallinen

²⁾ Über die Ausführung der Analyse s. P. Pfeiffer u. H. Kleu, B. 66, 1065 [1933].

Niederschlag übergeht, dessen Farbe sich schnell über grün nach rein blau ändert. Erhitzt man nun das Ganze einige Zeit auf dem Wasserbade, so wird der krystallinische Niederschlag allmählich rein weiß. Ist dieser Punkt erreicht, so läßt man sofort erkalten, filtriert den Niederschlag ab und trocknet ihn auf Ton an der Luft oder im Vakuum über Natronkalk. Krystallisiert man das Salz aus 10-proz. wäßriger Überchlorsäure um, so erhält man glänzende, durchsichtige, farblose Nadeln.

0.0984 g luft-trockn. Salz, 0.0928 g über Natronkalk getrocknet. Salz verbraucht. 5.34. 5.05 ccm n_{20} -NaOH.

$C_{18}H_{19}ON, HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 27.48. Gef. $HClO_4$ 27.26, 27.30.

Das farblose Perchlorat wird durch Wasser leicht hydrolysiert: 0.05 g des Salzes erlitten durch 3 Tropfen Wasser vollständige Spaltung. Das Hydrolysenprodukt war nach Schmp. (120.5—122°) und Misch-Schmp. (121.5° bis 122.5°) identisch mit dem Ausgangsmaterial. Die Verbindung löst sich in heißem Eisessig mit tief blau-roter Farbe; beim Erkalten verschwindet die Farbe, und es krystallisiert das farblose Salz wieder aus. Zur Umwandlung des farblosen Salzes in das isomere blaue Salz löst man ersteres in heißer 70-proz. wäßriger Überchlorsäure und gießt die heiße Lösung in verd. Überchlorsäure; es scheidet sich dann die blaue Form des Salzes aus.

Blaues Monoperchlorat: Über die Darstellung dieses Salzes siehe die Angaben beim farblosen Perchlorat. Das abfiltrierte blaue Salz wird auf Ton getrocknet. Feinkrystallinisches, rein blaues Pulver.

0.1080 g Sbst. (luft-trockn. Salz) verbraucht. 5.86 ccm n_{20} -NaOH. — 0.0964 g Sbst. (über Natronkalk im Vakuum getrocknet. Salz) verbraucht. 5.3 ccm n_{20} -NaOH.

$C_{18}H_{19}ON, HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 27.48. Gef. $HClO_4$ 27.26, 27.62.

Die Hydrolyse des blauen Perchlorats erfolgt schwieriger als die des farblosen Salzes. 0.05 g des Salzes werden erst durch Zusatz von 9 Tropfen Wasser hydrolysiert; das Produkt ist nach Schmp. (121.5°) und Misch-Schmp. (121.5—122.5°) unverändertes Ausgangsmaterial. — In heißem Eisessig löst sich das blaue Salz mit intensiv blau-roter Farbe. Beim Erkalten geht die Farbe allmählich zurück, und es krystallisiert dann das farblose Salz aus; die Mutterlauge ist ganz farblos. Die Überführung des blauen in das farblose Perchlorat gelingt auch durch Umlösen des blauen Salzes aus verd. heißer Überchlorsäure.

Gelbes Diperchlorat: Man löst 0.2 g Keton auf dem Wasserbade in 3 ccm 70-proz. wäßriger Überchlorsäure und läßt erkalten. Es scheidet sich dann das Diperchlorat in intensiv gelb gefärbten Krystalldrüsen aus. Man preßt die Krystalle auf vorgetrocknetem Ton ab und bringt sie etwa 48 Stdn. in das Vakuum über Phosphorpentoxyd. Das Salz ist gegen Wasser und feuchte Luft außerordentlich empfindlich. Bei der Hydrolyse mit wenig Wasser entsteht zunächst das blaue Perchlorat und dann erst das freie Keton.

0.0911 g Sbst. verbraucht. 7.93 ccm n_{20} -NaOH.

$C_{18}H_{19}ON, 2HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 43.13. Gef. $HClO_4$ 43.73.

3) Perchlorate des [*p'*-Dimethylamino-benzal]-*p*-methoxy-acetophenons.

Darstellung des Ketons nach Pfeiffer, Prah! und Angern³⁾; Schmp. 127°. Das Diperchlorat bildet orange-gelbe, kompakte Kryställchen.

³⁾ A. 441, 253 [1925]. Die dortigen Angaben über die Perchlorate dieses Ketons sind auf Grund der nachstehenden Angaben abzuändern.

Farbloses Perchlorat: Man löst 0.2 g Keton vorsichtig unter Erwärmen in 3 ccm 70-proz. wäßriger Überchlorsäure und gießt die orange-farbene, noch heiße Lösung unter Umrühren in eine kalte Mischung von 3 ccm 70-proz. wäßriger Überchlorsäure und 37 ccm Wasser. Es entsteht ein feiner, grau-blauer Niederschlag, der durch Erwärmen des Ganzen auf dem Wasserbade zum großen Teil in Lösung gebracht wird. Man filtriert schnell ab und läßt das Filtrat erkalten. Es scheiden sich dann kleine, durchsichtige, farblose Nadeln aus, die abfiltriert und auf Ton an der Luft oder auf Ton im Vakuum über Natronkalk getrocknet werden.

0.1355 g Sbst. (luft-trockn. Salz) verbraucht. 7.22 ccm n_{20}^{\prime} -NaOH. — 0.1333 g Sbst. (über Natronkalk getrockn.) verbraucht. 6.92 ccm n_{20}^{\prime} -NaOH.

$C_{18}H_{19}O_2N, HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 26.33. Gef. $HClO_4$ 26.77, 26.07.

Das farblose Perchlorat wird sehr leicht hydrolysiert; 5 Tropfen Wasser genügen, um 0.05 g Salz in das freie Keton überzuführen. Das mit Wasser oder auch mit Alkohol und wäßrigem Ammoniak erhaltene freie Keton gab mit dem Ausgangsmaterial keine Depression. — In heißem Eisessig löst sich das Perchlorat sehr leicht mit bordeauxroter Farbe (in dünner Schicht ist die Lösungsfarbe grün). Beim Erkalten tritt weitgehende Entfärbung ein, und es krystallisiert das farblose Perchlorat wieder aus. Löst man das farblose Salz vorsichtig unter Erwärmen in 70-proz. wäßriger Überchlorsäure und gießt die noch heiße Lösung in verd. wäßrige Überchlorsäure, so scheidet sich nach kurzer Zeit das isomere blaue Salz aus.

Farbiges Perchlorat: Man löst unter schwachem Erwärmen 0.2 g Keton auf dem Wasserbade in 3 ccm 70-proz. wäßriger Überchlorsäure, läßt die orangerote Lösung unter Umrühren etwas erkalten und gießt die mit Krystallen durchsetzte Flüssigkeit in eine Mischung von 3 ccm 70-proz. wäßriger Überchlorsäure und 30 ccm Wasser. Der entstandene krystalline Niederschlag nimmt bald eine graustichig dunkelblaue Farbe an. Man filtriert ihn ab und trocknet ihn auf gut ziehendem Ton an der Luft oder im Vakuum über Natronkalk. Über Phosphorpentoxyd tritt allmählich Zersetzung ein. Nach dem Trocknen bildet das Salz dunkelblaue, feine Nadelchen.

0.1070 g Sbst. (luft-trockn. Salz) verbraucht. 5.66 ccm n_{20}^{\prime} -NaOH. — 0.1455 g Sbst. (über Natronkalk getrockn.) verbraucht. 7.58 ccm n_{20}^{\prime} -NaOH.

$C_{18}H_{19}O_2N, HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 26.33. Gef. $HClO_4$ 26.57, 26.17.

Die Hydrolyse des blauen Salzes erfolgt weniger leicht als die der farblosen Verbindung. 0.05 g blaues Salz wurden erst durch den 11. Tropfen Wasser merklich hydrolysiert; nach 16 Tropfen Wasser war die Hydrolyse vollendet. Das Hydrolysenprodukt war nach Schmp. und Misch-Schmp. unverändertes Ausgangsmaterial. — In Eisessig löst sich das blaue Salz beim vorsichtigen Erwärmen mit bordeauxroter Farbe (Farbe in dünner Schicht grün). Beim Erkalten entfärbt sich die Lösung weitgehend, wobei sich das farblose Salz abscheidet. Eine Umwandlung des blauen in das farblose Salz erfolgt auch beim Umlösen des blauen Salzes aus verd. heißer Überchlorsäure.

4) Perchlorate des *p*-Dimethylamino-dibenzalacetons.

Das Keton wurde durch Kondensation von Benzal-aceton und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert: Ziegelrote, lange, feine Nadeln vom Schmp. 158⁰ 4).

4) s. a. W. Borsche, A. **375**, 177 [1910] u. P. Pfeiffer, A. **441**, 257 [1925].

Bräunlich-gelbes Monoperchlorat: Man gibt zu der Lösung von 0.1 g Keton in 5 ccm Aceton so lange tropfenweise 70-proz. wäßrige Überchlorsäure, bis die anfangs auftretende blaue Färbung in eine dichroitisch grünstichig-rote umgeschlagen ist. Dann verdünnt man mit Wasser, bis sich die Flüssigkeit rötlich gefärbt hat, fügt noch einige Tropfen Überchlorsäure hinzu und läßt zur Krystallisation stehen. Es scheidet sich so das Perchlorat in bräunlich-gelben Kryställchen aus, die abfiltriert und über Natronkalk im Vakuum getrocknet werden.

0.0889, 0.0705 g Sbst. verbraucht. 4.67, 3.71 ccm n'_{20} -NaOH.

$C_{19}H_{19}ON, HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 26.61. Gef. $HClO_4$ 26.39, 26.44.

Bei der Hydrolyse des Salzes mit Wasser wird freies Keton zurückgebildet, identisch mit dem Ausgangsmaterial. In Aceton löst sich das Salz leicht mit blautichig-grüner Farbe. Die Farbe der heißen Eisessig-Lösung (das Salz ist in Eisessig schwer löslich) ist rein blau. Löst man das braungelbe Perchlorat in Eisessig und gibt das gleiche Volumen 35-proz. wäßriger Überchlorsäure hinzu, so scheidet sich allmählich das isomere blautichig-grüne Perchlorat aus.

Blaustichig-grünes Monoperchlorat: Dieses Salz bildet sich nach Pfeiffer und Angern⁵⁾ durch Versetzen einer heißen Lösung von 0.2 g Keton in 2 ccm Eisessig mit 2 ccm einer heißen, etwa 50-proz., wäßrigen Überchlorsäure-Lösung oder durch Stehenlassen des orange-braunen Dipperchlorats an der Luft. Das nach dem ersteren Verfahren erhaltene Perchlorat, welches blautichig-grüne, prismatische Krystalle bildete, wurde nach dem Trocknen über Natronkalk erneut analysiert.

0.0805 g Sbst. verbraucht. 4.24 ccm n'_{20} -NaOH.

$C_{19}H_{19}ON, HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 26.61. Gef. $HClO_4$ 26.46.

Bei der Hydrolyse mit Wasser wird unverändertes Keton zurückgebildet. Die Lösung des Salzes in Aceton (das Salz ist leicht löslich) ist rein blau gefärbt; in Eisessig löst sich das Salz in der Wärme mit blaugrüner Farbe. Löst man das grüne Perchlorat in möglichst wenig Aceton, verdünnt mit Wasser und gibt einige Tropfen 70-proz. wäßriger Überchlorsäure hinzu, so krystallisiert das isomere bräunlich-gelbe Perchlorat aus.

Orange-braunes Dipperchlorat: Scheidet sich beim Erkalten einer warmen Lösung des Ketons (0.2 g) in 70-proz. wäßriger Überchlorsäure (3.5 g) in ganz feinen, orange-braunen Nadeln aus⁶⁾, die über Natronkalk unbegrenzt haltbar sind, an der Luft aber in das blautichig grüne Monoperchlorat übergehen. Läßt sich auch durch einfaches Verreiben des Ketons mit 70-proz. wäßriger Überchlorsäure erhalten.

0.0719 g (über P_2O_5 getrockn.) verbraucht. 3.0 ccm n'_{10} -NaOH.

$C_{19}H_{19}ON, 2HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 42.05. Gef. $HClO_4$ 42.02.

Mit Wasser oder wäßrigem Ammoniak wird das Dipperchlorat leicht zum freien Keton hydrolysiert.

5) Perchlorate des [*p*-Amino-benzal]-acetophenons.

Darstellung des Ketons nach Kauffmann und Burckhardt⁷⁾. Tiefgelbe Krystalle, Schmp. 152°.

⁵⁾ A. 441, 246 [1925].

⁶⁾ P. Pfeiffer u. O. Angern, l. c.

⁷⁾ B. 46, 3810 [1913].

Gelbes Perchlorat: Man löst 0.1 g Keton in der Wärme in einer Mischung von 2 ccm 70-proz. wäßriger Überchlorsäure und 18 ccm Wasser und läßt erkalten. Es scheidet sich dann das Perchlorat in langen, gelben Nadeln aus, die, wenn nötig, durch Umkrystallisieren aus verd. wäßriger Überchlorsäure unter Zusatz von Tierkohle gereinigt werden. Das reine Salz bildet goldgelbe, prismatische Nadeln; im pulverisierten Zustande ist es hellgelb gefärbt.

0.0783 g Sbst. (im Vakuum über Natronkalk getrockn.) verbraucht. 4.85 ccm n_{20}° -NaOH.

$C_{15}H_{13}ON, HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 31.06. Gef. $HClO_4$ 31.12.

Das Perchlorat gibt bei der Hydrolyse mit Wasser nach Schmp. und Misch-Schmp. das unveränderte Keton zurück. In Aceton löst sich das Salz leicht mit goldgelber Farbe; Eisessig löst in der Wärme mit orangefarbener Farbe. Versetzt man die Lösung des gelben Perchlorats in 70-proz. wäßriger Überchlorsäure mit wenig Wasser, so krystallisiert das isomere rosa-rote Salz aus.

Rosa-rotes Perchlorat: Man löst 0.1 g Keton in möglichst wenig 70-proz. wäßriger Überchlorsäure und versetzt die gelb gefärbte Lösung unter Umrühren mit einigen Tropfen Wasser. Es scheidet sich dann das farbige Perchlorat in feinen, rosa-rot gefärbten Nadelchen aus, die auf Ton abgepreßt und im Vakuum über Natronkalk getrocknet werden.

0.0644 g Sbst. verbraucht. 4.04 ccm n_{20}° -NaOH.

$C_{15}H_{13}ON, HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 31.06. Gef. $HClO_4$ 31.51.

Wasser hydrolysiert das Perchlorat zum freien Keton, das nach Schmp. und Misch-Schmp. identisch mit dem Ausgangsmaterial ist. Aceton löst in der Kälte mit goldgelber, Eisessig in der Wärme mit orangefarbener Farbe. Aus der Lösung des rosa-roten Salzes in verd. heißer Überchlorsäure scheidet sich beim Erkalten das gelbe Perchlorat aus.

Bonn, Chem. Institut, im Oktober 1933.

350. Hermann Leuchs und Helmut Schulte Overberg: Über Benzal- und *C*-Benzyl-Derivate des Brucins und Strychnins, sowie ihrer Sulfonsäuren (Über Strychnos-Alkaloide, LXXVII. Mittel.).

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

(Eingegangen am 24. Oktober 1933.)

Es ist das Verdienst von W. H. Perkin jun. und R. Robinson¹⁾, die Kondensationsfähigkeit des Strychnins und Brucins, wie verwandter, die Gruppe $N.CO.CH_2$ enthaltender Basen dieser Reihe als erste festgestellt zu haben. Die so gewonnenen Produkte waren jedoch, soweit uns zu Beginn der vorliegenden Versuche bekannt war, nicht weiter verwertet worden. In der letzten Zeit ist aber eine Arbeit von M. Kotake und T. Mitsuwa²⁾ erschienen, in der das Benzal-dihydro-strychnin, $C_{28}H_{28}O_2N_2$, mit Permanganat in Aceton zu den Stoffen $C_{28}H_{28}O_5N_2$, $C_{21}H_{22}O_3N_2$ und $C_{20}H_{22}O_5N_2$ oxydiert worden ist.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 987, 982, 998.

²⁾ A. 505, 203 [1933].