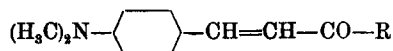


Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

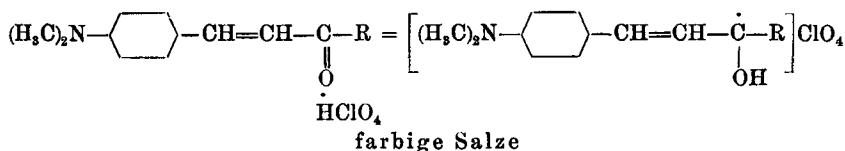
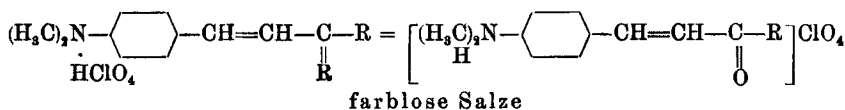
Isomerie bei halochromen Verbindungen(3. Mitteilung¹⁾)Von **P. Pfeiffer, K. Schwenzer** und **K. Kumetat**

(Eingegangen am 27. Mai 1935)

Die Lehre von der Lokalisation der Restaffinitäten in organischen Molekülen konnte in letzter Zeit dadurch ganz erheblich gestützt werden¹⁾, daß es gelang, die Perchlorate aromatischer ungesättigter Aminoketone in den von der Theorie vorausgesehenen isomeren Formen zu fassen. So geben die ungesättigten Aminoketone des Typus:



jedesmal ein farbloses und ein farbiges Monoperchlorat, welches letzteres je nach dem vorliegenden Fall violett, blau oder grün gefärbt sein kann. Nach unseren heutigen Anschauungen über Halochromieerscheinungen müssen wir die farblosen Perchlorate als Ammoniumsalze (Anlagerung der Säure an den Aminstickstoff), die farbigen Perchlorate als Carbeniumsalze (Anlagerung der Säure an den Carbonylsauerstoff) auffassen:



¹⁾ 1. u. 2. Mitteilung: P. Pfeiffer u. H. Kleu, Ber. 66, 1058, 1704 (1933).

Uns interessierte nun die Frage, ob sich isomere Salze auch dann fassen lassen, wenn man statt der Überchlorsäure andersartige Säuren nimmt; auch suchten wir festzustellen, ob zum Zustandekommen der Isomerieerscheinungen unbedingt das Carbonyl mit einer Äthylenlücke verbunden sein muß.

Da sich nach den Untersuchungen von Wilke-Dörfurt und Balz¹⁾ der Überchlorsäure weitgehend die Borfluorwasserstoffsäure an die Seite stellt, diese aber wiederum nahe verwandt der Kieselfluorwasserstoffsäure ist, so lag es bei der Prüfung der ersten Frage nahe, als Säurekomponenten BF_4H und SiF_6H_2 zu wählen. In der Tat lassen sich mit diesen Säuren leicht isomere Salze darstellen.

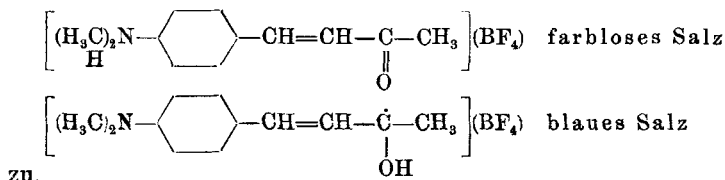
Besonders gut charakterisiert sind die isomeren Salze der Borfluorwasserstoffsäure mit *p*-Dimethylamino-benzal-aceton. Das farbige, schön blau gefärbte Salz wurde durch Krystallisation einer Lösung des Ketons in schwach erwärmter 33-prozent. wäßriger Borfluorwasserstoffsäure erhalten.

Es löst sich in der Wärme in Alkohol und Eisessig mit rotvioletter Farbe. In diesen Lösungen ist offenbar ein Gleichgewicht zwischen der farbigen und der farblosen Form vorhanden; beim Erkalten krystallisiert wieder die blaue Form aus. Durch Wasser wird das blaue Salz langsam zu dem reinen Ausgangsketon hydrolysiert.

Durch Fällen der Lösung des blauen Salzes in 85-proz. wäßriger Ameisensäure, die nur schwach gefärbt ist, mit Äther, entsteht zunächst etwas blaues Salz; dann erhält man eine krystallinische grau-weiße Fällung, in der nicht ganz reines farbloses Fluoroborat vorliegt. In kleinen Mengen kann dieses Salz schneeweiß erhalten werden. Doch färbt sich eine solche Probe allmählich etwas blautichig. Im Gegensatz zum blauen Salz ist das farblose sehr feuchtigkeitsempfindlich; schon durch geringe Mengen Wasser wird es augenblicklich in das Ausgangsketon zurückverwandelt.

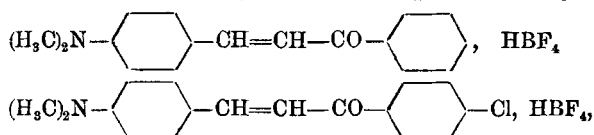
Diesen isomeren Fluoroboraten kommen in Analogie zu den entsprechenden Perchloraten, von denen das eine ebenfalls blau, das andere farblos ist, die Konstitutionsformeln:

¹⁾ E. Wilke-Dörfurt u. G. Balz, Ber. 60, 115 (1927).



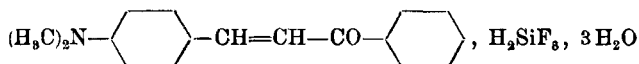
zu.

Bei den Fluorboraten des p-Dimethylaminobenzal-acetophenons und des p-Dimethylaminobenzal-p-chloracetophenons:



die ebenfalls in isomeren Formen auftreten, ist die eine wiederum farblos, die andere rosa-violett bzw. blau-violett gefärbt.

Ganz analog liegen die Isomerieverhältnisse auch bei den Fluorosilikaten. Von dem Salz



konnte eine farblose und eine rosaviolette Form erhalten werden.

Die Bildung isomerer Salze bei ungesättigten Aminoketonen hängt also nicht von der speziellen Natur der angewandten Säure ab. Im Prinzip existieren wohl mit jeder Säure isomere Salze, nur wird es oft nicht leicht sein, sie in reiner Form zu isolieren. Auch in den bisher von uns beschriebenen Fällen ist die farbige Form nicht immer ganz frei von der farblosen; doch ist das ohne prinzipielle Bedeutung.

Von gesättigten aromatischen Aminoketonen wurden die folgenden näher untersucht:

1. $\text{(H}_3\text{C)}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10}$ Schmp. 91°
2. $\text{(H}_3\text{C)}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OCH}_3$ Schmp. 132°
3. $\text{(H}_3\text{C)}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10}$ Schmp. 49,5—50,5°
4. $\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10}$ Schmp. 157°
5. $\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10}$ Schmp. 204°

Von diesen waren 3. und 4. bisher unbekannt; über ihre Darstellung, die nach den üblichen Verfahren erfolgte, vgl. den experimentellen Teil.

Alle 5 Ketone geben leicht farblose Monoperchlorate; in ihnen liegen ganz sicher Ammoniumsalze vor. Die isomeren Carbeniumperchlorate (Bindung der Säure an den Carbonylsauerstoff) müßten als halochrome Verbindungen gelb bis orange¹⁾ gefärbt sein. Alle Versuche, auch diese zu isolieren, waren aber vergeblich. Immerhin existieren die gelben Perchlorate des Dimethylaminobenzophenons und des Dimethylamino-methoxy-benzophenons wenigstens in Lösung. Die Lösungen der farblosen Perchlorate der genannten Ketone in Eisessig und Alkohol sind nämlich intensiv gelb gefärbt, enthalten also die farblosen und gelben Formen der Salze im Gleichgewicht miteinander. Aus diesen gelben Lösungen kommen aber stets nur die farblosen Formen der Perchlorate zur Abscheidung. Da die Lösungen der Perchlorate der Ketone 3, 4 und 5 fast farblos sind, so liegen hier keine Anzeichen von Isomerie vor.

Versuchsteil

A. Fluoroborate (K. Schwenzer)

Die angewandte Borfluorwasserstoffsäure wurde nach F. Fischer und K. Thiele²⁾ dargestellt, indem etwas mehr als die berechnete Menge Borsäure in 40-prozent. wäßrige Flußsäure in kleinen Portionen unter Eiskühlung eingetragen und dann die Lösung filtriert wurde. Gehalt der Lösung an HBF_4 etwa 33%³⁾

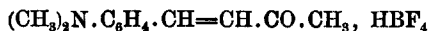
Die auskrystallisierten Fluoroborate wurden nicht abfiltriert, weil sie allzu feuchtigkeitsempfindlich sind, vielmehr durch Zentrifugieren von der Mutterlauge abgetrennt. Auch das Auswaschen mit Äther wurde so vorgenommen, daß das Salz in Äther suspendiert und dann zentrifugiert wurde.

¹⁾ Tiefe Farben kommen erst dann zustande, wenn zwischen dem Carbonyl und dem Aminophenylrest mindestens eine Äthylenlücke eingeschaltet ist.

²⁾ Ztschr. anorg. Chem. 67, 304 (1910).

³⁾ Bezogen auf die bei der vollen Hydrolyse entstehende Fluorwasserstoffsäure.

1. p-Dimethylaminobenzal-aceton-fluoroborat,



Darstellung des Ketons nach Sachs und Lewin¹⁾. Schmelzpunkt 135,5°.

Farbloses Salz. Man löst 0,7 g blaues Salz in 12 ccm 85-prozent. Ameisensäure und gibt zu der nur schwach gefärbten Lösung einige Tropfen der 33-prozent. wäßrigen Borfluorwasserstoffsäure und dann nach und nach 120 ccm absoluten Äther. Zunächst fällt etwas blaues Salz aus, von dem man abgießt; dann erscheint ein grau-weißer Niederschlag, der einen Stich ins Bläuliche besitzt. In kleinen Mengen (unter 0,1 g) kann man das Salz schneeweiß erhalten; nach einigen Stunden hat aber auch eine solche Probe einen bläulichen Ton angenommen. Das grau-weiße Salz bildet spießige Kryställchen und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 150°. 0,05 g des Salzes werden durch einen Tropfen Wasser augenblicklich hydrolysiert. Das Hydrolysenprodukt ist nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit dem Ausgangsketon.

Zur indirekten Bestimmung des Gehaltes der Fluoroborate an Borfluorwasserstoffsäure werden die Salze mit verdünntem Ammoniak zersetzt (etwa 15 ccm wäßriges Ammoniak auf 0,4 g Substanz); dann wird das abgeschiedene Keton in einem Sintertiegel getrocknet und zur Wägung gebracht.

0,4208 g Subst. enthielten 0,1368 g HBF_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON}$, HBF_4 Ber. HBF_4 31,72 Gef. HBF_4 32,50

Blaues Salz. Man löst 1 g Keton unter vorsichtigem Erwärmen in 3,5 ccm 33-prozent. wäßriger Borfluorwasserstoffsäure und reibt die weinrote Lösung mit einem Glasstab. In kurzer Zeit erstarrt dann das Ganze zu einem tiefblauen Krystallbrei, der zentrifugiert und einige Male mit absolutem Äther gewaschen wird. Trocknen im Vakuum über Natronkalk und aktiver Kohle. Ausbeute 1,1 g. Löslich in der Wärme in Eisessig und Alkohol mit rot-violetter Farbe; beim Erkalten krystallisiert wieder das blaue Salz aus. Sehr beständig gegen Wasser. 0,05 g blaues Salz bedürfen zur Hydrolyse, die langsam erfolgt, 12 Tropfen Wasser; hierbei bildet sich unverändertes

¹⁾ Ber. 35, 3569 (1902).

Ausgangsketon zurück. Schmelzpunkt des blauen Salzes 152° u. Zers. Das trockne Salz ist an der Luft stundenlang haltbar.

0,4914 g Subst. enthielten 0,1596 g HBF_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$, HBF_4 Ber. HBF_4 31,72 Gef. HBF_4 32,48

2. p-Dimethylaminobenzal-acetophenon-fluoroborat,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, HBF_4

Darstellung des Ketons nach Sachs und Lewin¹⁾. Schmelzpunkt 114° .

Farbloses Salz. Man löst 1,5 g Keton in 3 ccm 96-proz. Alkohol und gibt zu der orange-roten Lösung langsam 15 ccm 33-prozent. wäßriger Borfluorwasserstoffsäure. Die Farbe schlägt sofort nach violett um, und es scheiden sich bald schöne Blättchen des farblosen Salzes aus, wobei die Mutterlauge fast farblos wird. Trocknen des Salzes nach dem Waschen mit absolutem Äther im Vakuum über Natronkalk. Ausbeute fast quantitativ. Das Salz löst sich in Eisessig in der Wärme mit violetter Farbe; beim Erkalten krystallisiert wieder das farblose Salz aus. Schmelzpunkt des Salzes etwa 172° u. Zers. Auf Zusatz von wenigen Tropfen Wasser erfolgt sofort Hydrolyse des Salzes. Das Hydrolysenprodukt ist nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt reines Ausgangsketon.

0,2004, 0,1245 g Subst.: 0,0961, 0,0610 g H_2O . — 0,1989 g Subst.: 7,3 ccm N (21° , 760 mm). — 0,4619 g Subst. enthielten 0,1187 g HBF_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}$, HBF_4 Ber. H 5,35 N 4,14 HBF_4 25,92
 Gef. „ 5,37, 5,48 „ 4,26 „ 25,70

Rosa-violettes Salz. Man löst 0,5 g farbloses Salz in etwa 10 g technischer geschmolzener Chloressigsäure und läßt die rot-violette Lösung unter Umschütteln rasch in Eiswasser erstarren. Dann zieht man die erstarrte rötliche Masse mit etwa 15 ccm absolutem Äther aus und wäscht den Rückstand solange unter Zuhilfenahme einer Zentrifuge mit Äther, bis der abgossene Äther keine Chloressigsäure mehr enthält. Trocknen des Salzes auf vorgetrocknetem Ton über Natronkalk. Ausbeute 0,4 g. Feine, rosa-violette Kryställchen, die meist wechselnde Mengen des farblosen Salzes enthalten und daher in der Farbtiefe zwischen hell- und dunkel-rosaviolett

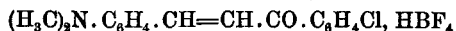
¹⁾ Ber. 35, 3576 (1902).

schwanken. Durch Wasser wird sofort das Ausgangsketon zurückgebildet.

0,3254 g Subst. enthielten 0,0864 g HBF_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}$, HBF_4 Ber. HBF_4 25,92 Gef. HBF_4 26,55

3. p-Dimethylaminobenzal-p-chloracetophenon-fluoroborat,



Darstellung des Ketons nach Pfeiffer und Kleu¹⁾. Schmp. 140—140,5°.

Farbloses Salz. Man gibt zu der in der Wärme hergestellten roten Lösung von 1,4 g Keton in 20 ccm absolutem Alkohol 20 ccm 33-prozent. wäßrige Borfluorwasserstoffsäure. Die Farbe schlägt sofort nach violett um; das Fluoroborat kristallisiert bald in hellgrauen Blättchen aus, während die Mutterlauge völlig farblos wird. Krystallisiert man das Salz aus nicht zu wenig heißem Eisessig um, so erhält man bei langsamem Erkalten der tiefroten Lösung schöne weiße Blättchen. Man wäscht mehrfach mit absolutem Äther und trocknet 1 Stunde lang im Vakuum bei etwa 80°. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 177—178°; es ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich und wird durch wenig Wasser sofort hydrolysiert. Das Hydrolysenprodukt ist nach Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt reines Ausgangsketon.

0,4360 g Subst. enthielten 0,1058 g HBF_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ONCl}$, HBF_4 Ber. HBF_4 23,52 Gef. HBF_4 24,26

Blau-violettes Salz. Man gibt zur Lösung von 1,5 g Keton in 7,5 ccm Eisessig 7 ccm 33-prozent. wäßrige Borfluorwasserstoffsäure, wäscht das auskrystallisierte graue Fluoroborat mehrmals mit absolutem Äther und löst es in der Wärme in 4,5 ccm Eisessig, dem man mehrere Tropfen der Borfluorwasserstoffsäure zugefügt hat. Läßt man nun die Lösung durch Einstellen in Eiswasser und Umschütteln schnell erkalten, so scheidet sich die violette Form des Salzes in feinkrystalliner Form aus. Man trocknet das Salz zunächst auf vorgetrocknetem Ton, dann noch 1½ Stunden lang im Vakuum bei etwa 80°. Es wird dabei etwas heller und zeigt zuletzt

¹⁾ Ber. 66, 1706 (1933).

einen blau-violetten Farbton. Ebenso wie das farblose wird auch das violette Salz durch Wasser spielend leicht hydrolysiert; auch hier bildet sich reines Ausgangsketon zurück. Der Schmelzpunkt (starke Zersetzung) des violetten Salzes liegt bei 179—180°.

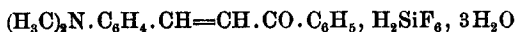
0,5544, 0,6468 g Subst. enthielten 0,1340, 0,1542 g HBF_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ONCl}$, HBF_4 Ber. HBF_4 23,52 Gef. HBF_4 24,17, 23,87

B. Fluorosilicate (K. Schwenzer)

Die konz. wäßrige Kieselfluorwasserstoffsäure wurde nach Keßler¹⁾ so erhalten, daß 40-prozent. wäßrige Flußsäure mit SiF_4 gesättigt wurde. Über die Befreiung der Fluorosilicate von der Mutterlauge und ihr Auswaschen mit Äther vgl. die Angaben bei den Fluoroboraten; es wurde ganz analog verfahren.

1. p-Dimethylaminobenzal-acetophenon-fluorosilicat,



Farbloses Salz. Man löst 0,4 g Keton in 1 ccm Eisessig und gibt zu der roten Lösung 1 ccm konz. wäßrige Kieselfluorwasserstoffsäure. Die Farbe schlägt sofort nach violett um. Nach einiger Zeit scheiden sich grobe, schnee-weiße Nadeln ab, während das Filtrat schwach rosa wird. Die Kristalle werden mehrmals mit absolutem Äther gewaschen und auf vorgetrocknetem Ton im Vakuum über A-Kohle und Natronkalk einige Stunden lang getrocknet. Ausbeute 0,5 g. Das Salz ist sehr feuchtigkeitsempfindlich. Das Hydrolysenprodukt ist nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt unverändertes Ausgangsketon.

Zur Analyse wurde das Salz mit 50 ccm Wasser (auf etwa 0,1 g Substanz) zersetzt. Das Keton wurde abfiltriert und das Filtrat in der Hitze mit n/10-NaOH titriert²⁾. Um den Umschlagpunkt besser erkennen zu können, wurde auf den Farbton einer gesättigten wäßrigen Ketonlösung titriert.

0,0736, 0,1312 g Subst. verbrauchten 10,0, 17,8 ccm n/10-NaOH.

Ber. H_2SiF_6 32,07 Gef. H_2SiF_6 32,61, 32,56

¹⁾ Compt. rend. 90, 1285 (1880).

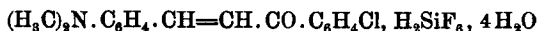
²⁾ Kolthoff-Menzel: Die Maßanalyse, 2. Aufl., S. 128.

Rosa-violettes Salz. Man fällt das Salz, unter Abkühlung mit Eis, aus konz. Eisessiglösung mit konz. wäßriger Kieselfluorwasserstoffsäure. Das Salz bildet schöne rosa-violette Kryställchen, welche im Exsiccator auf Ton über Natronkalk und A-Kohle kurze Zeit getrocknet werden. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit.

0,2512 g Subst. verbrauchten 33,6 ccm n/10-NaOH.

Ber. H_3SiF_6 32,07 Gef. H_3SiF_6 32,10

2. p-Dimethylaminobenzal-p-chloracetophenon-fluorosilicat,



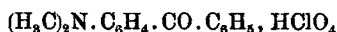
Man löst 0,4 g Keton in 2 ccm Eisessig und gibt solange konz. wäßrige Kieselfluorwasserstoffsäure hinzu, bis die Lösung eine rot-violette Farbe angenommen hat. Es scheiden sich dann bald schöne weiße Krystalle ab, die kurze Zeit auf Ton über Natronkalk und A-Kohle getrocknet werden.

0,2900 g Subst. verbrauchten 34,8 ccm n/10-NaOH.

Ber. H_3SiF_6 28,71 Gef. H_3SiF_6 28,79

C. Perchlorate (K. Kumetat)

1. p-Dimethylaminobenzophenon-perchlorat,



Das angewandte Keton bildete gelbliche Blättchen vom Schmp. 91° ¹⁾. Zur Darstellung des Perchlorats löst man das Keton in 70-prozent. wäßriger Überchlorsäure, versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Wasser und krystallisiert das ausgeschiedene Salz aus Chloressigsäure um. Waschen mit Äther. Farblose Krystalle vom Schmp. 162° . Benetzt man das Perchlorat mit Wasser, so tritt sofort intensive Gelbfärbung auf, die langsam verschwindet; es wird das Keton vom Schmp. 90° zurückerhalten. Das Perchlorat löst sich mit stark gelber Farbe in Eisessig und in Alkohol. Aus diesen Lösungen scheidet sich jedesmal das farblose Perchlorat vom Schmelzpunkt 162° aus.

¹⁾ Dargestellt nach Meisenheimer, Ann. Chem. 423, 84 (1921).

Zur Analyse zersetzt man die Perchlorate mit einem Überschuß von Natronlauge und titriert mit Salzsäure zurück.

0,1564 g Subst. verbrauchten 10,95 ccm NaOH ($n = 0,0442$).

$C_{15}H_{16}ON$, $HClO_4$ Ber. $HClO_4$ 30,87 Gef. $HClO_4$ 31,09

2. p-Dimethylamino-p'-methoxy-benzophenon-perchlorat,

$(H_3C)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, $HClO_4$

Das Keton wurde durch Erhitzen von Anisanilid mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid erhalten¹⁾. Als Nebenprodukt entsteht ein grüner Farbstoff, der sich durch Umkrystallisieren des Ketons nur schwer entfernen läßt. Am einfachsten kommt man zum Ziel, wenn man das Rohketon in Eisessig löst, kleine Mengen von Zinkstaub hinzugibt und solange schwach erwärmt, bis die intensiv grüne Farbe nach Gelb-braun umgeschlagen ist. Man filtriert, fällt das Keton mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol um. Farblose Krystalle vom Schmp. 132°.

Zur Darstellung des Perchlorats gibt man zur grünlich-gelben Lösung des Ketons in 70-prozent. wäßriger Überchlorsäure etwas Wasser; es tritt sofort Entfärbung ein und bald krystallisiert das farblose Perchlorat aus, welches man aus Chloressigsäure umkrystallisiert. Waschen mit Äther. Schmelzpunkt 161°. Wäscht man das Perchlorat mit sehr wenig Wasser, so tritt sofort intensive Gelbfärbung auf; die Farbe verschwindet langsam und es bleibt freies Keton vom Schmelzpunkt 132° zurück. Die vorübergehend auftretende Gelbfärbung ist intensiver und länger haltbar als beim methoxylfreien Keton. Das Perchlorat löst sich intensiv gelb in Nitrobenzol, gelb in Eisessig und Chloressigsäure, schwach gelb in Alkohol. Aus den Lösungen wird jedesmal das farblose Perchlorat vom Schmp. 161° erhalten.

0,0448 g Subst. verbrauchten 12,65 ccm NaOH ($n = 0,01$).

$C_{18}H_{17}O_2N$, $HClO_4$ Ber. $HClO_4$ 28,25 Gef. $HClO_4$ 28,37

3. Perchlorate des Michlerschen Ketons

Diperchlorat

Löst man das Michlersche Keton in 70 prozent. wäßriger Überchlorsäure und gibt etwas Äther hinzu, so krystallisiert

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1917, I, 150.

bald das farblose Dip perchlorat aus. Es schmilzt bei 210° ; durch die Luftfeuchtigkeit, bzw. durch sehr wenig Wasser wird es zum Monoperchlorat hydrolysiert, mit viel Wasser bildet sich das freie Keton zurück.

0,0414 g Subst. verbrauchten 8,83 ccm NaOH ($n = 0,02$).

$C_{17}H_{20}ON_2, 2HClO_4$ Ber. $HClO_4$ 42,83 Gef. $HClO_4$ 42,86

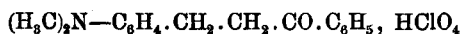
Monoperchlorat

Das Monoperchlorat entsteht beim Behandeln des Michlerschen Ketons mit 20-prozentiger Überchlorsäure. Es krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 147° . Durch Wasser wird es zum freien Keton hydrolysiert. Es löst sich in Eisessig, Chloressigsäure, Alkohol und Aceton mit braun-roter Farbe; aus diesen Lösungen scheidet sich unverändertes gelbes Perchlorat vom Schmp. 147° aus.

0,0387 g Subst. verbrauchten 5,26 ccm NaON ($n = 0,02$).

$C_{17}H_{20}ON_2, HClO_4$ Ber. $HClO_4$ 27,25 Gef. $HClO_4$ 27,35

4. p-Dimethylaminobenzyl-acetophenon-perchlorat,



Das Keton wurde durch Reduktion des p-Dimethyl-amino-benzal-acetophenons vom Schmp. 114° mit Wasserstoff und Platinoxid in alkoholischer Lösung nach Adams und Shriner erhalten. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein gelbes Öl, welches zur Reinigung mit salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreiem Natriumacetat in das Oxim des Ketons übergeführt wurde. Dieses schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther, dann aus Methylalkohol und wenig Wasser bei $89,0-89,5^{\circ}$. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wurde das Keton wieder in Freiheit gesetzt; es wurde ausgeäthert und der Äther abgedampft. Es hinterblieb ein gelbliches Öl, dessen Lösung in wenig Äther mit niedrig-siedendem Petroläther versetzt wurde. Ganz allmählich krystallisierte dann das hydrierte Chalkon in schönen, fast farblosen (schwach bräunlichen) Pyramiden vom Schmelzpunkt $49,5-50,5^{\circ}$ aus. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos, während sich das entsprechende Chalkon in H_2SO_4 mit intensiv roter Farbe löst.

5,198 mg Subst.: 15,355 mg CO₂, 3,510 mg H₂O.

C₁₇H₁₉ON Ber. C 80,61 H 7,57 Gef. C 80,56 H 7,56

Saures Sulfat. Das saure Sulfat krystallisiert aus einer Lösung des Ketons in warmer, verdünnter Schwefelsäure in Form großer, farbloser Krystallblätter vom Schmp. 70°.

0,0439 g Subst. verbrauchten 5,29 ccm NaOH (n = 0,045).

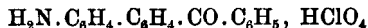
C₁₇H₁₉ON, H₂SO₄, H₂O Ber. H₂SO₄ 26,55 Gef. H₂SO₄ 26,24

Perchlorat. Krystallisiert aus einer Lösung des Ketons in 70-prozent. wäßriger Überchlorsäure auf Zusatz von etwas Wasser in farblosen Krystallen vom Schmp. 167°, die sich mit Wasser waschen lassen. Gegen Wasser ist das Perchlorat recht stabil. Mit Natronlauge wird das Ausgangsketon vom Schmp. 50° zurückgebildet. Aus den farblosen Lösungen des Perchlorats in Eisessig, Chloressigsäure, Alkohol und Nitrobenzol wird unverändertes farbloses Salz vom Schmp. 163–167° zurückerhalten.

0,1178 g Subst. verbrauchten 7,47 ccm NaOH (n = 0,0445).

C₁₇H₁₉ON, HClO₄ Ber. HClO₄ 28,41 Gef. HClO₄ 28,35

5. 4-Aminobiphenyl-phenyl-keton-perchlorat



4-Nitrobiphenyl-phenyl-keton. 4-Nitrobiphenyl, erhalten durch Nitrieren von Biphenyl¹⁾, wird mit der gleichen Menge Aluminiumchlorid in Nitrobenzol gelöst; dann wird die berechnete Menge Benzoylchlorid zugegeben und auf 80° erwärmt. Nach 7–8 Stunden ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen, ausgeäthert, der Äther verdampft und das Nitrobenzol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird aus Aceton umkrystallisiert. Schwach gelbliche Nadelchen vom Schmp. 157°.

4,71 mg Subst.: 12,98 mg CO₂, 1,81 mg H₂O.

C₁₉H₁₅O₃N Ber. C 75,22 H 4,32 Gef. C 74,53 H 4,30

Von der I. G. Farbenindustrie ist ein Nitrobiphenyl-phenyl-keton durch Nitrieren von 4-Benzoylbiphenyl erhalten worden²⁾. Als Schmelzpunkt wird 164° angegeben; wir fanden ihn bei

¹⁾ Journ. chem. Soc., London 1926, 1242.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1933, II, 1593.

einem uns freundlichst überlassenen I. G.-Präparat bei 157°. Der Mischschmelzpunkt unseres und der des I. G.-Präparats zeigte keine Erniedrigung. Es liegen also identische Verbindungen vor. Hierdurch ist die Konstitution des Nitroketons eindeutig festgelegt.

4-Amino-biphenyl-phenyl-ke-ton. Zur Reduktion löst man 3,4 g Nitroketon in heißem Eisessig, gibt bei 80° eine Lösung von 8,5 g Stannochlorid hinzu und erwärmt etwa 1 Stde. lang auf 85°. Schon in der Wärme fällt das Zinndoppelsalz des Aminoketons aus. Es wird nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches abfiltriert und mit überschüssiger Natronlauge in das freie Aminoketon übergeführt. Aus Alkohol krystallisiert das Aminoketon in schönen, intensiv gelben Blättchen vom Schmp. 143°. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

4,402 mg Subst.: 13,415 mg CO₂, 2,140 mg H₂O.

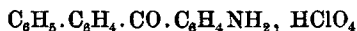
C₁₉H₁₆ON Ber. C 83,47 H 5,53 Gef. C 83,11 H 5,44

Perchlorat des Aminoketons. Aus der gelblichen Lösung des Aminoketons in 70-prozent. wäßriger Überchlorsäure krystallisiert auf Zusatz von wenig Wasser das farblose Perchlorat vom Zersetzungsp. 218° aus. Es wird durch kaltes Wasser kaum hydrolysiert; mit Natronlauge wird unverändertes Ausgangsketon vom Schmp. 143° zurückerhalten. Alle Lösungen des Perchlorats sind farblos oder nur schwach gelb gefärbt. Aus ihnen krystallisiert stets das farblose Perchlorat vom Zersetzungsp. 218° aus.

0,0778 g Subst. verbrauchten 13,46 ccm NaOH (n = 0,0153).

C₁₉H₁₆ON, HClO₄ Ber. HClO₄ 26,90 Gef. HClO₄ 26,65

6. 4(p-Aminobenzoyl)-biphenyl-perchlorat,



Das Aminoketon wurde nach den Angaben von W. Dilthey¹⁾ hergestellt. Es krystallisiert aus Alkohol in schwach gelblichen Nadelchen vom Schmp. 204° und löst sich in konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe. Mit 70-prozent. wäßriger Überchlorsäure geht das Aminoketon in ein farbloses Perchlorat über, dessen Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt ober-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 135, 36 (1932).

halb 230° liegt. Dieses Perchlorat wird bereits durch kaltes Wasser unter Rückbildung des Ausgangsketons zersetzt. Die Lösungen des Perchlorats in Alkohol und Eisessig sind schwach gelb gefärbt; aus ihnen scheidet sich stets farbloses Perchlorat aus.

0,0737 g Subst. verbrauchten 13,04 ccm NaOH ($n=0,0153$).

$C_{10}H_{10}ON$, $HClO_4$ Ber. $HClO_4$ 26,90 Gef. $HClO_4$ 27,25

Die Benzoylverbindung des Aminoketons gibt mit Überchlorsäure ein intensiv gelbes Perchlorat, welches spielend leicht durch Wasser hydrolysiert wird.

Bonn, Chemisches Institut, im Mai 1935.