

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Über gechlorte Benzal-acetophenone und Hydrindone

Von K. v. Auwers und R. Hügel

(Eingegangen am 16. Mai 1935)

Im Laufe der letzten Jahre ist im hiesigen Chemischen Institut eine Reihe von Arbeiten ausgeführt worden über die Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Ketone vom Typus des Benzal-acetophenons und seiner Substitutionsprodukte, sowie von 1,3-Diketonen verschiedener Art¹⁾. Es wurde dabei angestrebt, durch das nähere Studium der hierbei zunächst entstehenden Verbindungen Aufschluß über den Verlauf der Beckmannschen Umlagerung zu gewinnen. Jedoch wurden keine entscheidenden Ergebnisse erzielt, denn einmal erwies sich die Annahme, daß die bei diesen Umsetzungen vielfach auftretenden Isoxazoline aus labilen *syn*²⁾-Oximen hervorgehen, als unzutreffend, und zweitens mußte man bei gewissen Umwandlungen der Oxime mit einem gleichzeitigen Konfigurationswechsel rechnen.

Als Mangel wurde bei diesen Arbeiten empfunden, daß die untersuchten Oxime jeweils nur in einer Raumform erhalten, die vermuteten labilen Isomeren also nicht gefaßt werden konnten. Da es nicht ausgeschlossen erschien, daß stereoisomere Ketone räumlich verschiedene Arten von Oximen liefern könnten, haben wir einige Versuche in dieser Richtung angestellt.

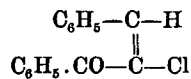
¹⁾ Auwers u. M. Seyfried, Ann. Chem. 484, 178 (1930); Auwers u. Brink, Ann. Chem. 493, 218 (1932); dies. Journ. [2] 133, 154 (1932); Auwers u. K. Müller, dies. Journ. [2] 137, 57, 81, 102 (1933).

²⁾ *syn*- und *anti*- beziehen sich auf die Lage des Hydroxyls der Oximidogruppe zur Doppelbindung.

Als Ausgangsmaterialien sollten die *cis*- und *trans*-Formen des α - und des β -Chlor-benzal-acetophenons dienen.

Der Weg zu den α -Verbindungen ist theoretisch sehr einfach, denn sie sollten bei der Kondensation der Chloride der α -Chlor-*cis*- und *trans*-zimtsäure mit Benzol nach Friedel-Crafts entstehen. Weiter sollte eins der beiden Reaktionsprodukte identisch sein mit der Verbindung, die durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Dichlorid des Benzal-acetophenons erhalten werden kann.

Man stellte zunächst den letzteren Körper dar, der ein gelbes Öl vom Sdp.₁₀ 204—205° ist. Nach seiner Bildungsweise liegt in ihm die *cis*-Form

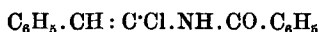


vor. Dazu stimmt, daß die Substanz bei Zimmertemperatur an alkoholische Lauge binnen 25 Minuten kein Chlor abgab.

Mit Hydrazin lieferte das Keton 3,5-Diphenyl-pyrazol; mit Phenylhydrazin 1,3,5-Triphenyl-pyrazol. Dagegen entstand bei der Einwirkung von p-Nitrophenyl-hydrazin das entsprechende Hydrazon (Schmp. 177—179°), das auch nicht nachträglich durch Kochen mit Eisessig in ein Pyrazol verwandelt werden konnte. Diese, den Ringschluß hemmende Wirkung der Nitrogruppe ist bereits mehrfach festgestellt worden.¹⁾

Kocht man das α -Chlor-benzal-acetophenon in absolutem Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure mehrere Stunden, so erhält man in guter Ausbeute ein Oxim (Schmp. 156—157°), das ein Benzoylderivat vom Schmp. 145—146° bildet und aus diesem durch Verseifung unverändert zurückgewonnen werden kann.

Bei der Behandlung des Oxims mit Phosphorpentachlorid ging es in ein harziges Produkt über, das beim Kochen mit Laugen Benzoesäure lieferte. Darnach war bei der Beckmannschen Umlagerung die Verbindung



entstanden, d. h. sie war in derselben Weise verlaufen, wie

¹⁾ Vgl. z. B. Auwers u. Voss, Ber. 42, 4414 (1909).

dies früher für das entsprechende gebromte Oxim nachgewiesen worden war.¹⁾

Durch alkoholische Lauge läßt sich das Oxim in 3,5-Diphenyl-isoxazol überführen. Derselbe Körper entsteht leicht und glatt, wenn auf das gechlorte Keton Hydroxylamin und Natronlauge im Überschuß einwirkt. Dagegen entsteht bei vorsichtiger Behandlung mit Natriumäthylat, ebenso wie aus dem gebromten Keton, das β -Äthoxy-benzal-acetophenon.

Es wurde darauf geprüft, ob man von dem *cis*-Keton durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Chlorwasserstoff zum *trans*-Isomeren gelangen könne. Als Anlagerungsprodukt entstand jedoch dasselbe Dichlorid wie aus dem Benzal-acetophenon, und dementsprechend erhielt man schließlich das bekannte Chlorketon zurück.

Als man nunmehr zur direkten Synthese der *trans*-Verbindung ein Gemisch von α -Chlor-*trans*-zimtsäurechlorid und Benzol unter verschiedenen Bedingungen mit Aluminiumchlorid behandelte, erhielt man stets einen chlorhaltigen, bei 94—96° schmelzenden Körper, in dem man zunächst das gewünschte Chalkon vermutete. Denn da die Substanz von Kaliumpermanganat, wenn auch wesentlich langsamer als das *cis*-Derivat, oxydiert wurde, schien sie ein ungesättigtes Keton zu sein. Dazu paßte jedoch wenig die Tatsache, daß nicht nur Laugen, sondern auch Kaliumacetat in absoluter alkoholischer Lösung aus der Verbindung Chlorwasserstoff abspalteten. Die Entscheidung brachte eine spektrochemische Untersuchung, denn sie ergab, auf die Formel des ungesättigten Ketons berechnet, Depressionen der Molrefraktion, während das *cis*- α -Chlorbenzal-acetophenon, ebenso wie das früher untersuchte Bromderivat, starke Exaltationen aufweisen, was nach der Struktur dieser Substanzen unbedingt zu erwarten war. Dagegen stimmten die gefundenen spektrochemischen Werte auf eine Formel, die statt 7 nur 6 Doppelbindungen enthält, d. h. die fragliche Verbindung war das 2-Chlor-3-phenyl-hydrindon-(1). Die folgenden Zahlenreihen lassen die Verhältnisse klar erkennen.

¹⁾ Auwers u. M. Seyfried, a. a. O., S. 181, 203.

	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\beta}$	$E(\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha})$
α -Chlor-benzal-acetophenon	+1,80	+1,96	+99 %
α -Brom-benzal-acetophenon	+1,42	+1,55	+85 %
Körper 95°, ber. für $C_{15}H_{11}O''ClF_7$	-0,07	-0,07	+13 %
„ 95°, „ „ $C_{15}H_{11}O''ClF_6$	+0,62	+0,64	+22 %

Das Verhalten des gechlorten Hydrindons gegen sodaalkalische Permanganatlösung erklärt sich dadurch, daß es an diese Salzsäure abgibt, und dadurch eine angreifbare Doppelbindung entsteht.

Ebenso wirken Hydrazin und p-Nitrophenyl-hydrazin auf das Hydrindon ein, denn man erhält ein halogenfreies Hydrazon (Schmp. 140—141°) und ein ebensolches p-Nitrophenyl-hydrazon (Schmp. 266—267°), die sich vom 3-Phenyl-indon ableiten. Das Indon selber wurde durch Verseifung des Hydrazons mit Salzsäure als lebhaft rot gefärbte Substanz erhalten, die sofort verharzte.

Daß sich bei der Friedel-Craftschen Reaktion ausschließlich das Hydrindon gebildet hatte, ging daraus hervor, daß aus dem Rohprodukt durch Kochen mit alkalischer Hydroxylaminlösung keine Spur des so leicht nachzuweisenden 3,5-Diphenyl-isoxazol entstand, das ein gechlortes Chalkon sofort hätte liefern müssen.

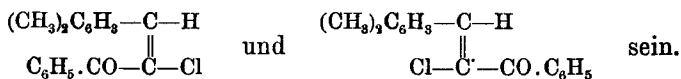
Die Kondensation des α -Chlor-zimtsäurechlorids mit Benzol verläuft also genau wie die des Stammchlorids, bei der bekanntlich an Stelle von Benzal-acetophenon Hydrindon gebildet wird.

Ähnliche Erfahrungen machte man bei Versuchen mit dem β -Chlor-*trans*-zimtsäurechlorid, nur daß sich in diesem Fall das locker gebundene β -ständige Chloratom an der Friedel-Craftschen Synthese beteiligte. Es entstand nämlich ein bei 132° schmelzender, chlorfreier Körper, der als 3,3-Diphenyl-hydrindon-(1) erkannt wurde.

Es ist seinerzeit von Auwers und Risse¹⁾, im Anschluß an Versuche v. Brauns, festgestellt worden, daß der Ring-schluß eines Chalkons zum Hydrindon unterbleibt oder mindestens erschwert wird, wenn sich in *meta*-Stellung zu dem Wasserstoffatom, das bei diesem Vorgang aus dem Benzolkern

¹⁾ Ann. Chem. 502, 282 (1933).

austreten muß, ein Methyl befindet. Man hoffte, diese Regel zur Gewinnung stereoisomerer gechlorter Chalkone verwerten zu können, indem man erstens aus dem Chlorid des 2',4'-Dimethyl-chalkons Salzsäure abspaltete, und zweitens m-Xylol mit α -Chlor-*trans*-zimtsäurechlorid kondensierte. Die Reaktionsprodukte sollten die beiden raumisomeren Ketone



Die erste Substanz, die unschwer gewonnen wurde, stellt ein gelbes Öl vom Sdp.₁₁ 226—228° dar. Ihre Konstitution ergibt sich daraus, daß sie bei der Oxydation mit Permanganat ein Gemisch von Benzoesäure und m-Xylylsäure liefert.

Durch Kochen mit salzsaurem Hydroylamin in absolutem Alkohol wurde das Keton in ein Oxim vom Schmp. 183° bis 186° verwandelt, das auffallenderweise durch Salzsäure 1:1 selbst bei 24-stündigem Kochen nicht gespalten wurde. 67-prozent. Schwefelsäure wirkte dagegen ein, jedoch war das Spaltungsprodukt nicht zurückgebildetes Keton, sondern eine stickstoff- und chlorfreie Substanz, die bei 70—71° schmolz. Ihre Untersuchung steht noch aus.

Bei der Beckmannschen Umlagerung durch Phosphor-pentachlorid verhielt sich das Oxim wie sein niederes Homologe, denn es entstand ein Öl, das beim Kochen mit Natronlauge neben anderen Produkten Ammoniak und m-Xylylsäure lieferte, also im wesentlichen das Amid

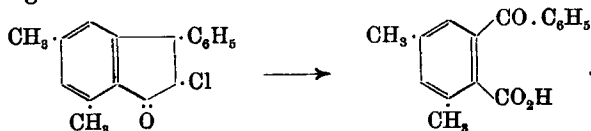


enthält.

Die Kondensation von α -Chlor-*trans*-zimtsäurechlorid mit m-Xylol führte zu einem chlorhaltigen Keton vom Schmelzpunkt 127—129°. Auch das Oxim des Körpers (Schmelzpunkt 172°) war chlorhaltig, nicht dagegen sein p-Nitrophenylhydrazon (Schmp. 280°). Schon dies deutete darauf hin, daß an Stelle des erwarteten Chalkons das 2-Chlor-3-phenyl-5,7-dimethyl-hydrindon entstanden war, und der spektrochemische Befund bestätigte es.

Um auch auf chemischem Wege die Natur des Körpers einwandfrei festzustellen, oxydierte man ihn mit Permanganat. Dabei erhielt man eine bei 125° schmelzende Säure, die ein

p-Nitrophenyl-hydrizon (Schmp. 125—126°) lieferte und der Summenformel $C_{18}H_{14}O_3$ entsprach. Es lag also die 2,4-Dimethyl-6-benzoyl-benzoesäure vor, die nach folgenden Schema gebildet worden war:



Man hat sonach die bemerkenswerte Tatsache zu verzeichnen, daß ein α -ständiges Chloratom den Widerstand der Stammsubstanz gegen den Ringschluß aufhebt. Allerdings wurde bei einem vereinzelt Versuch seinerzeit bei der Kondensation des m-Xylols mit Zimtsäurechlorid nicht ausschließlich Chalkon erhalten, sondern daneben auch etwas Hydrindon. Indessen gelang es bis jetzt nicht, das fertige chlorfreie Chalkon aus m-Xylol nachträglich in das entsprechende Hydrindon umzulagern.

Ob etwa β -ständiges Chlor in gleicher Weise wirkt, wurde noch nicht untersucht. Ebenso wäre noch festzustellen, ob auch andere Substituenten in der Seitenkette die früher hinsichtlich der Bildung von Chalkonen und Hydrindonen aufgestellte Regel aufheben können.

Experimenteller Teil

α -Chlor-benzal-acetophenon

20 g Benzal-acetophenon löste man in der 2—3-fachen Menge Chloroform und leitete etwas mehr als die berechnete Menge Chlor ein. Beim Abdampfen des Chloroforms krystallisierte das bekannte Benzal-acetophenon-dichlorid¹⁾ vom Schmp. 113° aus. Ausbeute: 96% d. Th.

Wurde das Dichlorid in absolutem Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Kaliumacetat gekocht, so schied sich schon nach kurzer Zeit die Hauptmenge des entstehenden Chlorkaliums aus, doch kochte man noch 2 Stunden weiter. Dann goß man in Wasser, nahm in Äther auf, trocknete und destillierte das Keton im Vakuum. Ausbeute: 80% d. Th. Hellgelbes Öl vom Sdp₁₂ 206° bis 212°. In Alkohol ziemlich schwer löslich.

¹⁾ C. Goldschmidt, Ber. 28, 2540 (1895).

0,1369 g Subst.: 0,0806 g AgCl.

$C_{15}H_{11}OCl$ Ber. Cl 14,6 Gef. Cl 14,6

Für ein Präparat, das aus dem Oxim durch Verseifung zurückgewonnen worden war und als besonders rein angesehen werden durfte, wurden bei der spektrochemischen Untersuchung folgende Konstanten gefunden:

Sdp.₁₀ 204—205°. — $d_{4}^{20} = 1,2051$. — $d_{4}^{20} = 1,206$. — $n_{D} = 1,63971$, $n_{He} = 1,65015$, $n_{\beta} = 1,67914$ bei 19,5°. — $n_{D}^{20} = 1,6499$.

	M_{α}	M_D	$M_{\beta} - M_{\alpha}$
Ber. für $C_{15}H_{11}O'Cl$ (242,55)	68,13	68,68	1,75
Gef.	72,49	73,43	3,49
EM	+4,36	+4,75	+1,74
EΣ	+1,80	+1,96	+99%

Man versetzte eine Lösung von 0,3 g Keton in 20 ccm Alkohol mit 5 ccm 5-prozent. Kalilauge, ließ 25 Minuten bei Zimmertemperatur stehen und säuerte dann mit Salpetersäure an. Es ließ sich keine Salzsäure nachweisen.

Zu einer Lösung von 1 g Keton in Aceton gab man 1,3 g Kaliumpermanganat in wäßrigem Aceton. Das Permanganat wurde unter Erwärmung rasch verbraucht. Das Filtrat vom Braunstein enthielt noch etwas Ausgangsmaterial, in der Hauptsache aber Benzoesäure.

Eine alkoholische Lösung von 1 g Keton und 0,5 g Hydrazinhydrat ließ nach 15 Minuten eine Substanz ausfallen, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 200° schmolz und chlorfrei war. Eine Analyse zeigte, daß 3,5-Diphenyl-pyrazol vorlag, für das der Schmelzpunkt zu 199—200° angegeben wird¹⁾.

0,0534 g Subst.: 6,0 ccm N (17°, 738 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$ Ber. N 12,7 Gef. N 12,8

Zur Umsetzung mit Phenylhydrazin versetzte man eine alkoholische Lösung von 1 g Keton mit 0,5 g des Hydrazins, gab das gleiche Volumen Eisessig hinzu und erwärmte 4 Stunden auf 80°. Beim Erkalten krystallisierte eine chlorfreie Verbindung aus, die, aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, bei 137—138° schmolz. Die Schmelzpunktsangaben für

¹⁾ I. Wislicenus, Ann. Chem. 308, 255 (1899).

1,3,5-Triphenyl-pyrazol in der Literatur bewegen sich zwischen dieser Zahl und 140—140,5°.

0,0530 g Subst.: 4,25 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{21}H_{16}N_2$ Ber. N 9,5 Gef. N 9,3

p-Nitrophenylhydrazon. Eine alkoholische Lösung von 0,5 g Keton versetzte man mit einer wäßrigen Lösung der gleichen Gewichtsmenge salzsauren p-Nitrophenylhydrazins und dampfte dann ein. Das Hydrazon krystallisierte dabei aus und wurde aus Methylalkohol in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 177—179° erhalten. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Petroläther.

0,0819 g Subst.: 8,10 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{21}H_{16}O_2N_2Cl$ Ber. N 11,1 Gef. N 11,4

Eine alkoholische Lösung des Hydrazons färbte sich auf Zusatz von Natronlauge rotviolett, eine acetonische tief blauviolett.

Durch 1-stündiges Kochen in Eisessig wurde das Hydrazon nicht verändert.

Oxim. Man kochte das Keton — 5—10 g — mit der 2-fach molekularen Menge salzsaurem Hydroxylamin 6 Stunden in absolutem Alkohol und dampfte dann auf ein kleines Volumen ein. Das ausgeschiedene Oxim wurde 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert, worauf es konstant bei 156—157° schmolz. Ausbeute: 83% d. Th. Farblose, glasglänzende, schräg abgeschnittene Prismen. Leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, sowie in Benzol, schwerer in Benzin und Petroläther. Auch nach dem Verreiben mit etwas Alkohol löste sich das Oxim in 2 n-Natronlauge nicht; beim Erwärmen wurde es von ihr aufgenommen, krystallisierte aber beim Erkalten wieder aus.

Nach der Pyridinmethode läßt sich das Oxim in ein Benzoylderivat verwandeln, das aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisiert und bei 145—146° schmilzt. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1505 g Subst.: 5,4 ccm N (12°, 746 mm).

$C_{22}H_{16}O_2NCl$ Ber. N 3,9 Gef. N 4,2

Als man das Benzoat mit etwas Alkohol und 2 n-Natronlauge bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen ließ, erhielt man das ursprüngliche Oxim zurück.

Wurde das Oxim 2 Stunden mit 10-prozent. Kalilauge gekocht, so entstand 3,5-Diphenyl-isoxazol, das durch seinen Schmp. 140° und durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Der gleiche Körper bildete sich, als man zu einer Lösung von 1 g Keton in Alkohol die wäßrige Lösung von 4 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 4 $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Ätznatron gab. Die Ausscheidung begann sofort und war nach $\frac{1}{2}$ Stunde vollendet. Die Ausbeute an schmelzpunkt reinem Isoxazol betrug 93% d. Th.

Bei der Behandlung des Oxims mit Phosphorpentachlorid in absolutem Äther erhielt man nach der üblichen Aufarbeitung ein braunes Harz, das man 1 Tag mit 30-prozent. Natronlauge kochte. Als man darauf Wasserdampf durchleitete, gingen nur Spuren einer aromatisch riechenden Substanz über, nach dem Ansäuern dagegen reichlich Benzoesäure.

β -Äthoxy-benzal-acetophenon. Diese Verbindung haben Dufraisse und Gérald¹⁾ aus dem α -Brom-benzal-acetophenon erhalten. Überträgt man ihre Arbeitsweise auf das Chlorderivat, so verläuft die Umsetzung in gleicher Weise, wie folgender Versuch zeigt: Man übergieß 2 g α -Chlor-benzal-acetophenon mit einer Lösung von 0,04 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol und hielt dabei die Temperatur zwischen -5° und 0°. Nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde hatte sich das Keton gelöst. Nach einer weiteren Stunde schied sich das Phenyl-äthoxy-chlor-benzoyl-äthan, $C_6H_5 \cdot CH(OC_6H_5) \cdot CHCl \cdot CO \cdot C_6H_5$, als Öl aus. Auf Zusatz von Eis vermehrte sich seine Menge. Man säuerte mit 2 ccm 2 n-Essigsäure an, zog mit Äther aus und schüttelte die ätherische Lösung 3-mal mit Wasser durch. Da das Waschwasser Chlor-ionen enthielt, hatte die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Zwischenprodukt bereits begonnen. Das nach dem Verjagen des Äthers zurückgebliebene Öl wurde in wenig Alkohol aufgenommen und mit einer Lösung von 0,5 g Ätznatron in 15 ccm Alkohol $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, wobei sich sofort Kochsalz abschied. Man goß darauf auf Eis, ätherte aus, trocknete über Chlorcalcium und verdampfte den Äther. Der Rückstand war ein braunes

¹⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 31, 1293 (1922).

Öl, das im Exsiccator über Nacht fest wurde. Man strich die Substanz auf Ton und krystallisierte sie 1-mal aus Petroläther um. Sie schmolz dann bei 76° ; für reines β -Äthoxy-benzalacetophenon wird von den französischen Autoren der Schmelzpunkt $77-78^{\circ}$ angegeben.

Benzal-acetophenon-dichlorid. Eine Lösung von 2 g α -Chlor-benzalacetophenon in etwa der 4-fachen Menge Eisessig wurde in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann im Rohr 18 Stunden auf 100° erhitzt. Nach 2-tägigem Stehen hatten sich aus der dunkelgefärbten Lösung Krystalle abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren bei $116-117^{\circ}$ schmolzen. Denselben Schmelzpunkt besaß ein aus Benzalacetophenon und Chlor dargestelltes Präparat; auch der Mischschmelzpunkt war der gleiche. Durch Kochen mit Kaliumacetat erhielt man das bekannte α -Chlorderivat zurück, das durch sein p-Nitrophenylhydrazon identifiziert wurde.

Als das Dichlorid $1\frac{1}{2}$ Tage mit salzsaurem Hydroxylamin in absolutem Alkohol gekocht wurde, trat keine Umsetzung ein.

2-Chlor-3-phenyl-hydrindon-(1)

Die als Ausgangsmaterial erforderliche α -Chlor-trans-zimtsäure gewann man in guter Ausbeute durch Oxydation des bekannten α -Chlor-zimtaldehyds mit Silberoxyd. Die Säure wurde durch Kochen mit der 5-fachen Menge Thionylchlorid in ihr Chlorid verwandelt, das bei $144^{\circ}/12$ mm siedete und bei $32,5^{\circ}$ schmolz, was den Literaturangaben entspricht.

Zur Friedel-Craftsschen Synthese löste man 5 g Chlorid in 36 ccm Benzol, das über Natrium getrocknet war und setzte auf einmal die äquimolekulare Menge Aluminiumchlorid (3,3 g) zu. Im Sonnenlicht begann die Reaktion von selbst, andernfalls mußte man gelinde erwärmen. Um die Reaktion in Gang zu halten, steigerte man im Laufe von 3 Stunden die Temperatur von 25° bis zum Siedepunkt des Benzols und hielt dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde im Sieden. Nach der Aufarbeitung erhielt man ein braunes Öl, das beim Reiben fest wurde. Anfangs krystallisierte man die Substanz aus verdünnter Essigsäure (1:6) um, später erwies sich Schwerbenzin (Siedepunkt $140-150^{\circ}$) als geeigneter. Nach mehrmaligem Um-

krystallisieren wurde der Schmelzpunkt des Chlor-phenylhydrindons bei 94—96° konstant. Farblose Nadeln; leicht löslich in Alkoholen und Benzol, schwer in Benzin.

0,2146 g Subst.: 0,5835 g CO₂, 0,0824 g H₂O. — 0,1851 g Subst.: 0,1090 g AgCl.

C ₁₅ H ₁₁ OCl	Ber. C 74,2	H 4,6	Cl 14,6
	Gef. „ 74,2	„ 4,3	„ 14,6

Bei Versuchen mit je 5 g Chlorid wurden Ausbeuten bis zu 80% d. Th. erhalten, bei Verarbeitung größerer Mengen waren sie geringer.

Arbeitete man mit einer Lösung in Schwefelkohlenstoff, so verlief die Umsetzung in ähnlicher Weise. Der Siedepunkt des Hydrindons wurde dabei zu 198—202°/9 mm gefunden.

Um festzustellen, ob neben dem Hydrindon nicht auch ein gechlortes Chalkon entstanden sei, löste man das Rohprodukt der Friedel-Craftsschen Reaktion in Alkohol, versetzte mit einer wäßrig-alkalischen Hydroxylaminlösung, ließ über Nacht stehen und leitete dann Wasserdampf durch das Gemisch. Es ging nichts über. Ebenso hinterließ der Äther, mit dem man den Kolbeninhalt ausschüttelte, keinen Rückstand. Es war also keine Spur von 3,5-Diphenyl-isoxazol entstanden.

Bei längerem Kochen mit Kaliumacetat in absolutem Alkohol spaltete das gechlorte Hydrindon Chlorwasserstoff ab.

Oxim. 0,5 g Hydrindon und 0,43 g salzsaures Hydroxylamin kochte man 7 Stunden in absolutem Alkohol und ließ darauf die Lösung im Exsiccator eindunsten. Von dem festen Rückstand lösten sich beim Verreiben mit 2 n-Natronlauge nur geringe Mengen. Da sich kein geeignetes Mittel zum Umkrystallisieren fand, analysierte man das zwischen 80° und 90° schmelzende Rohprodukt.

0,0495 g Subst.: 2,25 cem N (17°, 745 mm).

C ₁₅ H ₁₂ ONCl	Ber. N 5,4	Gef. N 5,2
--------------------------------------	------------	------------

Daß in der Substanz tatsächlich das Oxim des Hydrindons vorlag, ging daraus hervor, daß sie durch andauerndes Kochen mit Salzsäure 1:1 in das Hydrindon und Hydroxylamin gespalten wurde.

Hydrazon des 3-Phenyl-indons. Man löste 0,5 g Chlor-phenyl-hydrindon und 0,25 g Hydrazinhydrat in wäßrigem Alkohol auf, ließ 12 Stunden stehen und dampfte dann auf dem Wasserbad ein. Es blieb ein gelbes Öl zurück, das nach dem Erkalten erstarrte. Der Körper ließ sich aus verdünntem Methylalkohol oder Benzin (Sdp. 70—80°) umkrystallisieren. In der Regel kam er aus beiden Mitteln in schwefelgelben, fächerförmig verwachsenen, seidenglänzenden, feinen Nadeln heraus, die bei 140—141° schmolzen. Einmal erhielt man jedoch aus Methylalkohol kleine, glanzlose, körnige Kryställchen vom gleichen Schmelzpunkt. In Alkoholen und Benzol leicht löslich, in Petroläther schwer.

0,0519 g Subst.: 5,55 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$ Ber. N 12,7 Gef. N 12,4

p-Nitrophenylhydrazon des 3-Phenyl-indons. Eine alkoholische Lösung gleicher Gewichtsmengen vom Hydrindon und salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin ließ nach kurzem Erwärmen auf 30—40° das Hydrazon in nahezu theoretischer Menge ausfallen. Orangefarbene Krystalle vom Schmp. 266° bis 267° aus Alkohol. Schwer löslich in Benzin und Methylalkohol, leichter in Äthylalkohol.

0,0709 g Subst.: 7,7 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{21}H_{15}O_2N_3$ Ber. N 12,3 Gef. N 12,3

Zum Unterschied vom p-Nitrophenylhydrazon des gechlorten Chalkons wurde nicht nur die acetonische, sondern auch die alkoholische Lösung des Körpers durch Natronlauge tief blau gefärbt.

Erwähnt sei, daß auch Semicarbazid aus solchen halogenierten Hydrindonen Halogenwasserstoff abspaltet, denn aus 2-Brom-3-phenyl-hydrindon erhält man mit diesem Reagens das Semicarbazon des 3-Phenyl-indons¹⁾.

3,3-Diphenyl-hydrindon-(1)

Zu einer Lösung von 6,5 g β -Chlor-*trans*-zimtsäurechlorid in 35 ccm Schwefelkohlenstoff gab man 2,7 g Benzol und 4,8 g Aluminiumchlorid. Die Reaktion begann im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur und verlief unter schwacher Er-

¹⁾ Kohler, Heritage u. Burnley, Am. 44, 72 (1910).

wärmung. Als sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelte, erwärmte man noch $\frac{1}{2}$ Stunde, goß dann auf Eis und arbeitete in der gebräuchlichen Weise auf. Das Rohprodukt verrieb man mit etwas Methylalkohol und krystallisierte es dann teils aus Eisessig, teils aus Schwerbenzin um. Die gelblichen, körnigen Krystalle erwiesen sich als chlorfrei und schmolzen bei 132° . Dieser Schmelzpunkt und die Analyse zeigten, daß die Substanz das bekannte 3,3-Diphenyl-hydrindon-(1) war.

0,1536 g Subst.: 0,4977 g CO_2 , 0,0791 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}$ Ber. C 88,7 H 5,7 Gef. C 88,4 H 5,8

Die Entdecker der Verbindung, Moureu, Dufraisse und Dean¹⁾, fanden den Schmelzpunkt bei $129\text{--}130^{\circ}$; Gagnon²⁾ bei $131\text{--}132^{\circ}$; E. Bergmann und Weiß³⁾ bei $131\text{--}133^{\circ}$. Nur Unger⁴⁾, dem anscheinend die früheren Arbeiten unbekannt geblieben waren, gibt ihn beträchtlich tiefer, nämlich zu 121° , an.

Das p-Nitrophenylhydrazon des Diphenyl-hydrindons bildet nach Unger eigelbe Nadelchen vom Schmp. 234° . Wir erhielten den Körper aus Methylalkohol in orangefarbenen Krystallen, die bei $248\text{--}250^{\circ}$ schmolzen. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Benzin.

0,0474 g Subst.: 4,0 ccm N (16° , 752 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$ Ber. N 10,0 Gef. N 9,9

2',4'-Dimethyl- α -chlor-benzal-acetophenon

In eine Lösung von 2',4'-Dimethyl-chalkon in der 3-fachen Menge Chloroform leitete man unter Kühlung durch Wasser die berechnete Menge Chlor ein und verjagte dann das Chloroform. Da das als Öl hinterbleibende Dichlorid bereits Chlorwasserstoff abzuspalten begann, verzichtete man auf seine Reindarstellung und kochte es sogleich in absolutem Alkohol 3 Stunden mit Kaliumacetat. Nach der Aufarbeitung destillierte man das gechlorte Chalkon im Vakuum. Es siedete konstant bei $226\text{--}228^{\circ}/12$ mm, doch gelang es nicht, ein analysen-

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 43, 136 (1929).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1930, I, 830.

³⁾ Ann. Chem. 480, 58 (1930).

⁴⁾ Ann. Chem. 504, 284 (1933).

reines Präparat zu gewinnen, denn der Chlorgehalt wurde in verschiedenen Proben 1—2% zu hoch oder zu niedrig gefunden.

Zur Oxydation versetzte man 1 g des Ketons in Aceton mit 1,23 g Kaliumpermanganat. Da das entstandene Gemisch von einbasischen Säuren sich nicht zerlegen ließ, nahm man das Produkt in Soda auf und gab so lange Permanganat zu, bis dessen Farbe bestehen blieb. Aus dem Filtrat fiel beim Ansäuern eine Säure aus, die nach Sublimation bei 325° bis 330° schmolz, also Methyl-terephthalsäure war, für die Bartley und Pertin¹⁾ den gleichen Schmelzpunkt fanden. Außerdem wurde die Verbindung durch ihren Methylester identifiziert. Er schmolz bei 70—71°, während die genannten Forscher 73—74° angeben. Aus dem Filtrat der Säure schied sich, nachdem es mit überschüssiger Lauge genügend eingedampft war, beim Ansäuern Benzoesäure aus. Das ursprüngliche Oxydationsprodukt war also ein Gemisch von dieser Säure und m-Xylylsäure.

Oxim. Das Chalkon wurde mit der 2-fach molekularen Menge salzsauren Hydroxylamins unter Zusatz von 2 Tropfen konz. Salzsäure in absolutem Alkohol einige Stunden gekocht. Beim Eingießen in Wasser schied sich ein Öl ab, das über Nacht zum größten Teil fest wurde. Man verrieb die Substanz mit wenig Methylalkohol und krystallisierte sie dann aus diesem Mittel um. Farblose, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 183° bis 186°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin. Von wäßriger Natronlauge wird das Oxim in der Kälte nicht aufgenommen.

0,1378 g Subst.: 5,95 ccm N (19°, 741 mm). — 0,1802 g Subst.: 0,0913 g AgCl.

$C_{17}H_{16}ONCl$ Ber. N 4,9 Cl 12,4 Gef. N 4,9 Cl 12,5

Nach 24-stündig. Kochen mit Salzsäure 1:1 war das Oxim noch unverändert, dagegen wurde es durch 4-stündiges Kochen mit 67-prozent. Schwefelsäure gespaltet. Man goß in Wasser, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete und rektifizierte im Vakuum. Bei ungefähr 220°/12 mm ging eine Substanz über, die erstarrte und aus Petroläther umkrystallisiert

¹⁾ Journ. chem. Soc., London 71, 177 (1897).

wurde. Sie schmolz bei 70—71° und enthielt weder Stickstoff, noch Chlor, noch Schwefel. Näher untersucht wurde sie noch nicht.

Bei der Beckmannschen Umlagerung des Oxims durch Phosphor-pentachlorid erhielt man ein bernsteinfarbenes Öl, das 6 Stunden mit Natronlauge gekocht wurde. Dabei wurde reichlich Ammoniak entwickelt. Beim Durchleiten von Wasserdampf trat der süßliche Geruch des Phenyl-acetaldehyds auf, doch konnte dieser nicht in Substanz isoliert werden. Beim Ansäuern des Kolbenrückstandes fiel eine Säure aus, die für sich und mit *m*-Xylylsäure gemischt bei 125° schmolz.

2-Chlor-3-phenyl-5,7-dimethyl-hydrindon

Dieser Körper wurde zuerst erhalten, als man das gechlorte Chalkon mit der 2-fach molekularen Menge Aluminiumchlorid 3 Stunden in Schwefelkohlenstoff kochte. Nach der Aufarbeitung blieb ein Öl zurück, das nach 1 Tag Krystalle ausschied. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzin schmolz die Substanz bei 126—128°.

Größere Mengen wurden durch Kondensation von 19 g α -Chlor-*trans*-zimtsäurechlorid mit 10 g *m*-Xylol in 15 ccm Schwefelkohlenstoff durch 13,87 g Aluminiumchlorid, das man allmählich zugab, erhalten. Die Umsetzung verlief so lebhaft, daß man anfangs mit Wasser kühlte. Nach 6 Stunden war die Reaktion zu Ende; zum Schluß tauchte man den Kolben in heißes Wasser ein. Dann arbeitete man in der gewöhnlichen Weise auf. Das Hydrindon schied sich zum Teil schon beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in langen Prismen aus, die man abfiltrierte. Nach dem völligen Verdunsten des Äthers hinterblieb ein brauner Krystallbrei. Man verrieb mit Petroläther und krystallisierte die Substanz aus Benzin um. Glasglänzende Prismen vom Schmp. 127—129°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther.

0,1727 g Subst.: 0,0923 g AgCl.

$C_{17}H_{15}OCl$ Ber. Cl 13,1 Gef. Cl 13,2

Als das Hydrindon in Alkohol mit Kaliumacetat gekocht wurde, spaltete es Salzsäure ab, jedoch sehr langsam.

Oxim. 4 g Hydrindon wurden mit der 2-fach molekularen Menge Hydroxylamin-chlorhydrat und 2 Tropfen konz. Salzsäure 24 Stunden in absolutem Alkohol gekocht. Das mit Wasser ausgespritzte Oxim wurde 3-mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann konstant bei 172°. Farblose, glasglänzende Krystalle. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Benzol.

0,0776 g Subst.: 3,35 ccm N (19°, 738 mm). — 0,1497 g Subst.: 0,0754 g AgCl.

$C_{17}H_{16}ONCl$ Ber. N 4,9 Cl 12,4 Gef. N 4,9 Cl 12,5

p-Nitrophenylhydrazon. Aus der wäßrig-alkoholischen Lösung von Hydrindon und salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin schied sich nach 3-stündigem Erwärmen auf 80° das Hydrazon ab. Kaum löslich in Alkohol und Benzol. Nach dem Auskochen mit Methylalkohol schmolz der orangefarbene Körper über 280°. Er war chlorfrei, leitete sich also vom 3-Phenyl-5,7-dimethyl-indon ab.

0,0484 g Subst.: 4,95 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{23}H_{19}O_3N_3$ Ber. N 11,4 Gef. N 11,5

Oxydation. Zu einer Lösung von 1 g des Hydrindons in Aceton gab man die nötige Menge Kaliumpermanganat, kochte 15 Minuten und filtrierte vom Braunstein ab. Man trieb darauf zunächst aus dem alkoholischen Filtrat das Aceton ab, säuerte an und leitete weiter Wasserdampf durch. Es gingen äußerst geringe Mengen einer Säure über, deren Natur nicht festgestellt werden konnte. Man ätherte darauf den Inhalt des Kolbens aus, schüttelte die ätherische Lösung mit Soda durch und säuerte abermals an. Jetzt schied sich ein Öl aus, das nach 1 Tag fest wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz die Substanz bei 125°, d. h. bei derselben Temperatur wie die m-Xylylsäure, jedoch lag der Mischschmelzpunkt der beiden Verbindungen erheblich tiefer. Farblose Krystalle. Die Ketoneigenschaften der Säure und eine Analyse ergaben, daß der Körper die 2,4-Dimethyl-6-benzoyl-benzoessäure war¹⁾.

¹⁾ Entsprechend wird 2-Brom-3-phenyl-hydrindon zu o-Benzoyl-benzoessäure oxydiert; Kohler, Heritage u. Burnley, Am. 44, 72 (1910).

0,1344 g Subst.: 0,3707 g CO₂, 0,0696 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₈ Ber. C 75,6 H 5,6 Gef. C 75,2 H 5,8

Zur Darstellung des p-Nitrophenylhydrazons der Ketonsäure dampfte man eine alkoholische Lösung von 140 mg Säure und 156 mg salzsaures p-Nitrophenylhydrazin zur Trockne, nahm dann den Rückstand in Methylalkohol auf und spritzte mit Wasser aus. Nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation blieb der Schmelzpunkt bei 125—126° konstant. Das Hydrazon sah schwefelgelb aus und war anscheinend amorph.

0,0208 g Subst.: 2,00 ccm N (24°, 750 mm).

C₂₂H₁₉O₄N₃ Ber. N 10,8 Gef. N 10,9