

# Über o-Bromphenylnaphtylketon

von

Dr. R. J. Knoll und Paul Cohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Lippmann an der  
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Februar 1896.)

Im Anschlusse an eine Arbeit über einige Derivate des Phenylindoxazens, welche der eine von uns hier mitgetheilt hat,<sup>1</sup> wurden wir veranlasst einige analoge Versuche in der Naphthalinreihe aufzunehmen, und es gelang uns das Ausgangsproduct unserer Untersuchung, das gebromte Phenylnaphtylketon, völlig rein zu erhalten. Im Nachfolgenden wollen wir über den bei der Darstellung des Ketons eingeschlagenen Weg berichten.

Heidenreich hat bei der Darstellung von Tolyln-Indoxazen<sup>2</sup> die Beobachtung gemacht, dass sich die Indoxazenebildung nicht auf die Naphthalin- und Thiophenreihe ausdehnen lasse und schliesst seine Abhandlung damit, dass er bei den Versuchen, die betreffenden Ketone darzustellen, stets völlig verharzte Producte erhielt, die sich nicht weiter verarbeiten liessen. Obwohl dieser Passus zur Fortsetzung der Versuche nicht besonders einladend war, liessen wir uns durch die Schwierigkeiten, die die Reindarstellung der Ketone bieten musste, doch nicht abschrecken und sind so zu einem günstigen

---

<sup>1</sup> Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. mathem.-naturw. Cl., Bd. CIII, Abth. II. b., November 1894.

<sup>2</sup> Berl. Chem., Ber., XXVII, 1452.

Resultate gelangt, indem wir das *o*-Bromphenylnaphtylketon als einen schön krystallisirten Körper erhalten haben.

Im Nachfolgenden seien die Einzelheiten der Versuche, sowie die Analysen angegeben.

### Condensation von Brombenzoylchlorid mit Naphthalin.<sup>1</sup>

20 g *o*-Brombenzoylchlorid und 12 g Naphthalin werden in 120 g Schwefelkohlenstoff gelöst und in diese Lösung unter Kühlung und Schütteln 20 g frisch nach Gattermann bereitetes Aluminiumchlorid<sup>2</sup> fein gepulvert und in kleinen Portionen eingetragen, wobei man eine lebhaftere Salzsäureentwicklung bemerkt. Man erwärmt dann den Kolbeninhalt mit aufgesetztem Kühler noch circa drei Stunden auf dem Wasserbade, bis kein Salzsäuregas mehr entweicht. Hierauf giesst man die Masse in kaltes Wasser, säuert mit Salzsäure an, um noch etwa unverändertes Aluminiumchlorid zu lösen und leitet Wasserdampf durch, bis der Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Naphthalin vollständig<sup>3</sup> übergegangen sind. Nachdem mit Wasser gut ausgewaschen ist, kocht man einige Minuten mit verdünnter Natronlauge, wäscht abermals mit Wasser nach und erhält so eine dunkle schmierige Masse, welche bei längerem Stehen im Exicator zu einem braunen Körper erstarrt. Zur Reinigung des Ketons verfährt man folgendermassen: Das beschriebene Keton wird mit der dreifachen Menge Alkohol versetzt und am Wasserbade erwärmt, sodann kühlt man dasselbe mit Eis ab, bis eine milchige Trübung sichtbar wird; man giesst den oben befindlichen Alkohol ab, aus welchem sich das reine Keton nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation, sowohl mit der Lösung als auch mit dem Rückstande, dann bei starker Kühlung und Reiben mit dem Glasstabe als weisser flockiger Niederschlag durch Filtriren gewinnen lässt. Die harzigen Verunreinigungen des Rohketons bleiben bei jeder der beschriebenen Operationen als specifisch schwerer und, da

---

<sup>1</sup> Friedel-Craft's Ann. chem. phys., 1884 (6; 1 p. 489).

<sup>2</sup> Berl. Ber., XXV, S. 3521.

<sup>3</sup> Karl Eibs, Beitrag zur Kenntniss aromatischer Ketone. Journal für prakt. Chemie, 141, 181.

in Alkohol weniger löslich, am Boden der Schale zurück. Durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol kann man dasselbe in farblosen, monoklinen Prismen erhalten.

Das Keton ist in Alkohol und Petroläther schwer, in Äther leicht löslich und schmilzt bei 89°. Die Ausbeute ist befriedigend.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. Die Brombestimmung wurde derart mit Kalk ausgeführt, dass die alkalische Lösung mit Salpetersäure angesäuert mit  $\frac{1}{10}$  normaler Silberlösung titrit und nach Volkard mit  $\frac{1}{10}$  normalem Rhodanammun zurückgemessen wurde. 0·2730 g erforderten 8·7  $cm^3$  Silberlösung.
- II. 0·2285 g gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·5505 g  $CO_2$  und 0·0793 g  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_{10}H_7$
C . . . . .	65·70	65·59
H . . . . .	3·85	3·53
Br . . . . .	25·49	25·69

Herr Dr. Heberdey hatte die Freundlichkeit, die Krystalle im mineralogischen Institute des Herrn Prof. Schrauf an der k. k. Universität einer Messung zu unterziehen und theilt uns hierüber Folgendes mit:

Krystallsystem: monoklin.

Axenverhältniss:  $a : b : c = 2 \cdot 714 : 1 : 2 \cdot 267$ .

$\eta = 99^\circ 44'$ .

Von Derivaten dieses Körpers stellten wir die Sulfosäure durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure dar, worin sich das Keton mit orangerother Farbe löst und bei längerem Stehenlassen als farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 143° erhalten werden kann, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigen sind.

Durch Behandlung des Ketons mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylamin und einigen Tropfen Salzsäure in weingeistiger Lösung im zugeschmolzenen Rohre bei

110° konnte das entsprechende Oxim erhalten werden, welches mit Wasser gewaschen und umkrystallisirt einen bei 154 bis 156° schmelzenden Körper darstellt.

Da unsere Versuche aus Mangel an Substanz nicht zum Abschlusse gebracht werden konnten, sollen die weiteren Beobachtungen über die Entbromung dieses Oxims, die Entstehung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylindoxazen und dessen Hydrirung den Gegenstand einer nächsten Mittheilung bilden.

---