

Über einige Halogensubstitutionsproducte des Resacetophenons und seines Diäthyläthers

von

R. Segalle.

Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Prof. R. Přibram in Czernowitz.

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

Von den Halogensubstitutionsproducten des Resacetophenons sind bis jetzt nur zwei dargestellt worden, und zwar das Dibromresacetophenon, welches Wechsler¹ durch Behandlung einer essigsauen Lösung des Resacetophenons mit in Essig gelöstem Brom erhielt, ferner ein bromirtes Diäthylproduct, welches in analoger Darstellung ebenfalls von Wechsler isolirt worden ist, ohne dass die Natur dieses Körpers durch Analysen sichergestellt worden wäre.

Im Nachstehenden theile ich die Darstellung und Analysen einiger neuen Halogenverbindungen mit. Obgleich seit den Untersuchungen von Tahara² und Gregor³ die Constitution des Resacetophenons ermittelt erscheint ($\text{OH}:\text{OH}:\text{CO}-\text{CH}_3 = 1:3:4$), so dass die Bestimmung des Ortes für das in den Benzolkern eingetretene Halogenatom wesentlich vereinfacht ist (2, 5, 6), gelang es mir leider nicht, die Constitutionsfrage der von mir dargestellten Halogensubstitutionsproducte zu lösen. Mehrere Versuche, in der Absicht ausgeführt, das Halogenatom durch Alkyle zu substituiren und dann durch Oxydation solcher Verbindungen zu structurbekanntem Säuren zu gelangen, ergaben sämmtlich ein negatives Resultat, da ich grösstentheils

¹ Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1894, S. 241.

² Berliner Berichte, 24, 2459.

³ Monatshefte für Chemie, Juni-Heft, 1895.

nur unverändertes Halogenproduct der Reaktionsmasse entziehen konnte, seltener zu braun gefärbten schmierigen Massen gelangte, aus denen sich aber kein analysenreines Product isoliren liess.

Als interessante Thatsache möge die Darstellung zweier verschiedener, aber isomerer Dibromdiäthylresacetophenone erwähnt werden, je nachdem ich das Diäthylresacetophenon bromirt oder das Dibromresacetophenon äthylirt habe.

Es ist zwar bekannt, dass die Verschiedenheit der Reihenfolge der Substituierung Isomerien bedingt; in unserem Falle kann aber von einer absoluten Verschiedenheit der an die Stelle des Wasserstoffs im Benzolkern tretenden Gruppen nicht die Rede sein, da die Verschiedenheit in der Seitenkette, und zwar erst in demjenigen Theil derselben zu suchen ist, welche nicht direct an den Benzolkern angelagert sind.

In vorliegender Mittheilung werde ich nachstehende Halogensubstitutionsproducte beschreiben: ein Dichlorresacetophenon; zwei isomere Dibromdiäthylresacetophenone; ein Tribromdiäthylresacetophenon; ein Tribromresacetophenon und ein Monojodresacetophenon.

A. Chlorsubstitutionsproducte.

Dichlorresacetophenon.

Unterwirft man eine verdünnte Lösung von Resacetophenon in Essigsäure der Behandlung mit trockenem Chlorgas, so entsteht nach einiger Zeit ein in feinen glänzenden Nadeln schon in der Lösung selbst sich abscheidender Niederschlag, der sich bis zu einem gewissen Zeitpunkte des Chloreinleitens unter starker Erwärmung vermehrt, sodann rasch zu Boden fällt und nicht mehr zunimmt. Nach dem Erkalten des Inhaltes wurden die Krystalle durch Filtration von der überschüssigen Essigsäure getrennt, aus Eisessig und dann aus Benzol umkrystallisirt, bis sie den constanten Schmelzpunkt 195—196° zeigten. Beim Abdampfen des Filtrates auf dem Wasserbade schied sich noch eine grössere Menge des gebildeten Chlorproductes ab. Dieser Reaktionskörper war, wie mehrere Analysen zeigten, ein inniges Gemenge von Mono- und Dichlor-

resacetophenon, die in sehr ähnlichen Krystallformen krystallisirten und sich überdies ganz gleich gegen Lösungsmittel verhielten. Zahlreiche Fractionen gaben bei der Analyse Zahlen, die einem Gemenge entsprachen. Schliesslich bekam ich bei der letzten Fraction so wenig Substanz, dass von einer Analyse eines eventuellen Monochlorproductes abgesehen werden musste. Der bei 195—196° schmelzende Körper erwies sich als ein Dichlorresacetophenon.

0·3065 g Substanz gaben, mit Calciumoxyd geglüht, bei nachheriger Behandlung mit Silbernitrat 0·3995 g AgCl, entsprechend 0·0996 g Chlor.

0·4021 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd und vorgelegter Silberspirale verbrannt, 0·6368 g CO₂ und 0·0986 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
H	2·71	2·76
C	43·17	43·43
Cl	32·49	32·06

Das Dichlorresacetophenon ist ein durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol weiss zu erhaltender Körper, unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Alkohol und Essigsäure. Sowohl mit concentrirter wässriger, als auch alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, verharzte er unter Entwicklung eines eigenthümlichen Geruches.

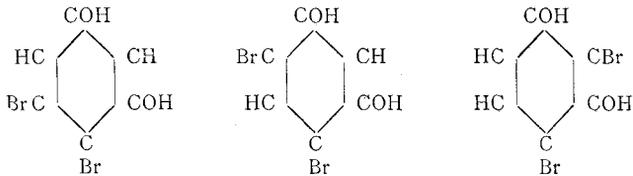
B. Bromsubstitutionsproducte.

Versuche zur Darstellung von Monobromresacetophenon.

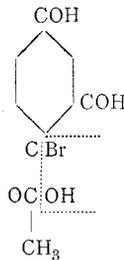
Da durch directe Bromirung des Resacetophenons immer das Dibromproduct entsteht, und zwar selbst unter verschiedenen Bedingungen (in Eisessig, in Schwefelkohlenstoff, in Äther), so dachte ich daran, das Monobromresacetophenon auf indirectem Wege darzustellen. Hiezu boten mir die Arbeiten Zehenter's¹ werthvolle Anhaltspunkte.

¹ Zehenter, Monatshefte für Chemie, 1887, S. 293.

Durch eine Reihe von Versuchen ist sichergestellt, dass das Wasserstoffatom 4, wofern man den beiden Hydroxylgruppen des Resorcins die Stellung 1 und 3 einräumt, das reactionsfähigste ist unter den noch restirenden Wasserstoffatomen. Dieses Wasserstoffatom 4 ist es auch, welches, wie Gregor's¹ Untersuchung lehrt, bei Überführung des Resorcins in Resacetophenon durch das Acetylradical substituiert wird. Man dürfte kaum fehl gehen, wenn man annimmt, dass eines der beiden Bromatome des Dibromresorcins Zehenter's in die Stelle des Wasserstoffatoms 4 eingetreten ist, so dass letzterer Verbindung eine der nachstehenden Formeln genügen könnte:



Wofern nun das die Stelle 4 einnehmende Bromatom ebenso leicht als das entsprechende Wasserstoffatom durch Acetyl substituirbar wäre, so könnte nur unter Abspaltung von unterbromiger Säure die Bildung eines Monobromresacetophenons erfolgen:



Die Acetylierung des Dibromresorcins, in ähnlicher Weise ausgeführt, wie Resorcin in Resacetophenon übergeführt wurde, verlief resultatlos; ich konnte nur unverändertes Dibromresorcin wiedergewinnen. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde mit Wasser im Überschuss versetzt, die Essigsäure mit Natriumcarbonat neutralisirt und die Flüssigkeit, ohne

¹ Gregor, Monatshefte für Chemie, Juni-Heft, 1895.

vom ausgeschiedenen Zinkcarbonat abzufiltriren, mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand, aus Wasser umkrystallisirt, hatte den Schmelzpunkt $116-117^{\circ}$ und gab bei der Brombestimmung die für die unveränderte Substanz gültige Prozentzahl:

0·2441 g Substanz gab, mit Calciumoxyd geglüht und nachheriger Behandlung mit Silbernitrat 0·3352 g AgBr, entsprechend 0·1426 g Brom.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2Br_2(OH)_2$
Br	59·07	59·70

Daraus folgt, dass unter diesen Bedingungen eine Substitution des in Rede stehenden Bromatoms durch das Acetylradical nicht stattfindet.

Eine weitere Möglichkeit zur Bildung des Monobromresacetophenons liegt nun in der Überführung des Monobromresorcins Zehenter's in das Resacetophenon; hier ist das charakteristische Wasserstoffatom 4 noch erhalten. Zehenter stellt nämlich sein Monobromresorcin aus der Monobromresorcylsäure durch Kochen mit Wasser dar, wobei die Kohlensäure der Carboxylgruppe abgespalten wird. Die Monobromresorcylsäure wird erhalten durch Bromirung der β -Resorcylsäure, deren Carboxylgruppe die Stelle des Wasserstoffs 4 einnimmt. Dieser Zusammenhang lässt darüber keinen Zweifel, dass Zehenter's Monobromresorcin das Wasserstoffatom 4 intact enthält.

Nachdem ich genau, entsprechend den Angaben Zehenter's, das Monobromresorcin dargestellt habe und seine Acetylierung nach Nencki und Sieber¹ versuchte, bekam ich ein flüssiges Reactionsproduct, das auch in der Winterkälte nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Währenddem nun dem Monobromresorcin eine dem Resorcin ähnliche blaue Eisenreaction eigen ist, reagirte das Acetylierungsproduct mit Eisen-

¹ Journal für praktische Chemie, N. F., 23, S. 147.

chlorid rothbraun, ähnlich dem Resacetophenon. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass mein flüssiges Product das Monobromresacetophenon, wenn auch nicht in reiner Form, darstellt. Die bisherigen Reinigungsmethoden führten aber sämmtlich zu Producten, deren Analyse sich zwar dem Monobromresacetophenon nähert, die aber doch noch als erheblich verunreinigt hingestellt werden müssen.

Dibromdiäthylresacetophenone.

α -Dibromdiäthylresacetophenon.

Das Wechsler'sche Dibromresacetophenon wurde in der bei der Äthylirung des Resacetophenons¹ angegebenen Weise äthylirt. Nach völliger Erreichung des Neutralisationspunktes der alkoholischen Lösung wurde das Reaktionsgemisch in Wasser aufgenommen und mit Äther erschöpft. Nachdem die ätherische Lösung zur Entfernung eines eventuell gebildeten Monoäthylproductes einigemal mit verdünnter wässriger Kalilauge gewaschen war, wurde der Äther auf dem Wasserbade abgedunstet. Nach völliger Vertreibung des Äthers verblieb ein gelblich-weisser Rückstand, der, einigemal aus Essigsäure umkrystallisirt, bei 51—52° schmolz. Die Analyse ergab ein Dibromdiäthylresacetophenon.

0·4001 g Substanz gab beim Glühen mit Kalkoxyd und nachheriger Behandlung mit Silbernitrat 0·4082 g AgBr, entsprechend 0·1737 g Brom. Die Äthoxylbestimmung nach Zeisel ergab aus 0·2516 g Substanz 0·3257 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4OBr_2(OC_2H_5)_2$
Br	43·42	43·71
OC_2H_5 . . .	24·80	24·59

Das Diäthylidibromresacetophenon ist in Wasser unlöslich und wird von Eisenchlorid nicht gefärbt, löslich in Benzol

¹ Monatshefte für Chemie, 1894, S. 241.

concentrirter Essigsäure und Alkohol, und wird aus letzterem durch Wasser rein weiss gefällt.

β -Dibromdiäthylresacetophenon.

Von vorneherein war kaum anzunehmen, dass der Versuch, das Diäthylproduct zu bromiren, zu einem anderen als dem vorbesprochenen Körper führen könnte; es bildet sich aber merkwürdigerweise ein isomeres und nicht ein identisches Product.

Bromirt man das Diäthylresacetophenon in essigsaurer Lösung, so bildet sich grösstentheils ein Tribromid, nebenbei wahrscheinlich in sehr geringer Menge auch ein Dibromid, dessen Isolirung jedoch grosse Schwierigkeiten bietet. Dafür geht die Bildung des Dibromids in Schwefelkohlenstofflösung glatt vor sich. Vermischt man eine Lösung von Diäthylresacetophenon in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff im Molecularverhältnisse 1:4 unter Wasserkühlung, so scheidet sich sofort unter Entfärbung des Reactionsgemisches ein feinkrystallinischer Körper ab. Nachdem rasch abfiltrirt war, wurde der Körper in Alkohol gelöst und mit Wasser als ein krystallinisches weisses Pulver gefällt. Aus der 150fachen Menge Schwefelkohlenstoff krystallisirt der Körper in grossen, schönen, quadratischen Krystallen; sein Schmelzpunkt liegt bei 124° . Aus Essigsäure krystallisirt er bei 127 bis 129° (nicht scharf) schmelzenden abgestumpften Nadeln. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.0935 g Substanz gaben, mit Kalkoxyd geglüht und nachheriger Behandlung mit Silbernitrat, 0.094 g AgBr, entsprechend 0.0403 g Brom. Äthoxylbestimmung nach Zeisel ergab aus 0.3881 g Substanz 0.4860 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4OBr_2(OC_2H_5)_2$
Br	43.13	43.71
OC_2H_5 . . .	23.98	24.59

Die grosse Differenz im Schmelzpunkte der beiden Diäthyl-dibromresacetophenone machen die Verschiedenheit derselben zweifellos. Höchstwahrscheinlich dürfte die Isomerie dieser beiden Dibromide in der verschiedenen Stellung der Bromatome im Benzolkern ihren Grund haben. Ob diese Vermuthung richtig ist, muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.¹

Tribromdiäthylresacetophenon.

Nimmt man die Bromirung des Diäthylresacetophenons statt in Schwefelkohlenstofflösung in Essigsäurelösung vor, so bildet sich hauptsächlich das Tribromproduct, und zwar selbst dann, wenn nur so viel Brom in Anwendung kommt, als die Bildung des Dibromproductes erfordert. Die sich hiebei abscheidende Krystallmasse erwies sich, wie mehrere Analysen, von deren Wiedergabe ich hier absehen zu dürfen glaube, lehrten, als nicht einheitlich; erst durch wiederholte fractionirte Krystallisation aus Eisessig konnte eine in wohlausgebildeten Formen krystallisirende Substanz erhalten werden, die bei der Analyse auf das Tribromdiäthylresacetophenon stimmende Zahlen ergab:

0·2399 g Substanz gab beim Glühen mit Calciumoxyd und nachheriger Behandlung mit Silbernitrat 0·3014 g AgBr, ent-

¹ Wenn die Verschiedenheit der beiden Dibromdiäthylresacetophenone durch die Stellung der Bromatome im Benzolkern bedingt ist, so müssen nach Abspaltung der Äthoxylgruppen verschiedene Dibromresacetophenone resultiren. Der Versuch, das β -Diäthyl-dibromresacetophenon zu entoxyliren, gab mir jedoch leider kein brauchbares Resultat. Je 3 g des Diäthyl-dibromresacetophenons vom Schmelzpunkte 127—129° wurden mit 10 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewichte 1·7 1½ Stunden lang im Glycerinbade am Rückflusskühler erwärmt. Nachdem das überschüssige Jod mit schwefeliger Säure gebunden und dann sowohl die überschüssige Jodwasserstoff-, als auch die überschüssige schwefelige Säure mit Natriumcarbonat abgesättigt wurden, habe ich die Flüssigkeit mit Äther erschöpft. Nach dem Verdunsten des Äthers verblieb eine geringe Menge eines bräunlichen Körpers, der sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Benzol unter Zusatz von Thierkohle weiss erhalten liess. Sein Schmelzpunkt liegt bei 75—77°. Dieser Körper erwies sich aber bei der qualitativen Untersuchung als halogenfrei und gab in mit Wasser verdünnter alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine tief dunkelbraune Färbung. Da ferner die Ausbeuten sehr schlecht waren, konnte zu einer genauen Untersuchung dieses Körpers nicht geschritten werden.

sprechend 0·1282 g Brom. Die Äthoxylbestimmung nach Zeisel ergab aus 0·4360 g Substanz 0·4310 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_3Br_3O(OC_2H_5)_2$
Br	53·42	53·93
OC_2H_5 . . .	18·96	20·22 ¹

Das Tribromdiäthylresacetophenon ist ein gelblichweisser, aus Eisessig sehr gut krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 132—133°, löslich in Alkohol und daraus durch Wasser fällbar. Mit Eisenchlorid gibt er keine Farbenreaction.

Tribromresacetophenon.

Bromirt man eine concentrirte Resacetophenon-Eisessiglösung mit elementarem überschüssigen Brom, so scheidet sich sofort ein zusammengeballter dunkelbrauner Krystallkuchen ab. Aus Eisessig umkrystallisirt erhält man kleine hellgelbe Kryställchen vom Schmelzpunkt 112—113°. Die Analyse ergab Zahlen, stimmend auf ein Tribromresacetophenon.

¹ Die nicht besonders gute Übereinstimmung der Äthoxylzahl lässt sich auf folgenden Umstand zurückführen. Bei der öfteren fractionirten Krystallisation konnte ein Körper vom constanten Schmelzpunkt 89—91° isolirt werden, der nach der Brombestimmung als ein Tribromdiäthylrescin anzusprechen wäre. Ob thatsächlich bei der früheren Äthylirung und Behandlung mit alkoholischem Kali eine theilweise Abspaltung der Acetylgruppe stattfand, konnte mit Sicherheit nicht entschieden werden, weil die geringe Menge der Substanz nur eine Brombestimmung und nicht auch eine Äthoxylbestimmung gestattete.

0·1914 g Substanz gab beim Glühen mit Calciumoxyd und nachheriger Behandlung mit Silbernitrat 0·2672 g Bromsilber, entsprechend 0·1137 g Brom.

In 100 Theilen:

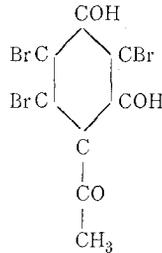
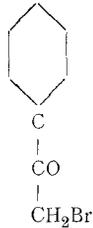
	Gefunden	Berechnet für $C_6HBr_3(OC_2H_5)_2$
Brom	59·40	59·55.

- I. 0·4381 g Substanz gab mit Kupferoxyd und vorgelegter Silberspirale verbrannt 0·3941 g Kohlensäure und 0·0495 g Wasser.
- II. 0·3455 g Substanz gab mit Calciumoxyd geglüht und nachheriger Behandlung mit Silbernitrat 0·5042 g Bromsilber, entsprechend 0·2145 g Brom.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5Br_3O_3$
C	24·49	24·67
H	1·23	1·28
Br	62·08	61·96

Ob dem Körper die Constitutionsformel:



zukommt oder nicht, wage ich nicht zu entscheiden. Die leichte Abspaltbarkeit von Brom bei längerem Stehen, sowohl im Lichte als auch im Dunkeln, sowie sein Verhalten gegen verdünnte alkoholische Kalilauge, wobei sich eine schwarze, schmierige Masse abscheidet und Bromoformgeruch auftritt, sprechen vielleicht dafür, dass ein Bromatom nicht in den Kern eingetreten ist. Bei der Äthylirung dieses Tribromproductes erhielt ich ein tief dunkel gefärbtes, selbst nach langem Stehen nicht erstarrendes Öl, welches bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung siedete.

C. Jodsubstitutionsproducte.

Monojodresacetophenon.

Elementares Jod wirkt selbst in der Wärme auf eine concentrirte Resacetophenon-Eisessiglösung nicht ein. Trotzdem

gelang es mir, ein Jodsubstitutionsproduct darzustellen, als ich das Jod im status nascendi zur Reaction brachte. Ich verwendete die möglichst concentrirte wässrige Lösung von Kaliumjodid und Kaliumjodat im Verhältniss von 5 Molekülen auf 1 Molekül, so zwar, dass einem Molekül Resacetophenon 4 Atome Jod im status nascendi entsprachen. Die wässrige Kaliumjodat-Jodidlösung wurde unter beständigem Umrühren allmähig in die Resacetophenon-Eisessiglösung eingetragen. Zuerst schied sich ein Salz ab — Kaliumacetat — dann fiel ein gelblich amorphes Pulver nieder. Wird ein Überschuss der Jodsalzlösung angewendet, so scheidet sich, nachdem sich bereits das Jodid des Resacetophenons gebildet hat, freies Jod ab, von welchem dann die Trennung und Reinigung ziemlich schwierig ist. Nach dem Abfiltriren von der Flüssigkeit wurde der Körper auf dem Filter mit schwacher Natriumcarbonatlösung gewaschen. Darauf in Äther aufgenommen, verblieb nach Verjagung des Äthers eine gelblich gefärbte Krystallmasse, die ein Gemenge von unzersetztem Resacetophenon und dem gebildeten Jodid war. Nach öfterer fractionirter Krystallisation aus Benzol verblieb das reine Monojodresacetophenon vom Schmelzpunkt 158 bis 159°.

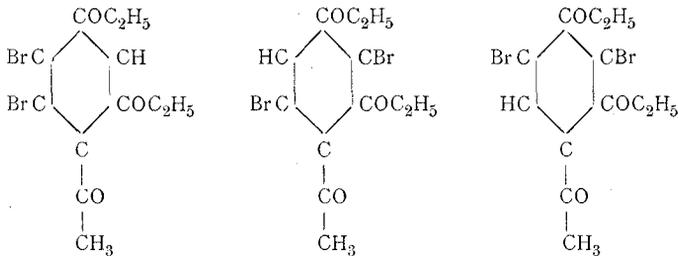
0·2817 g Substanz gab beim Glühen mit Calciumoxyd und nachheriger Behandlung mit Silbernitrat 0·2401 g Jodsilber entsprechend 0·1297 g Jod.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7JO_3$
Jod	46·04	45·68

Das Monojodresacetophenon ist ein gelblich weisser, aus Benzol in schimmernden Blättchen krystallisirender Körper, der in Wasser unlöslich, in Alkohol und Essigsäure löslich ist. Mit Eisenchlorid gibt er die charakteristische Färbung und ist durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure in ein jodhaltiges Nitroproduct überführbar.

Vorstehend beschriebenes, vorzugsweise experimentelles Material enthält bloss die interessante Thatsache der Isomerie der beiden Diäthylidibromresacetophenone. Unter der Voraussetzung der Richtigkeit der heute geltenden Benzoltheorie und der wahrscheinlichen Annahme, dass die Bromatome in den Benzolkern und nicht in die Seitenketten eingetreten sind, sind theoretisch drei Isomere möglich:



Welche Structurformeln den von mir dargestellten Producten zukommen ist, zur Zeit unmöglich zu beantworten, weil die Constitution der Halogenderivate des Resacetophenons selbst nicht bekannt ist und weil überdies die Entalkylierung des Diäthylresacetophenons nicht gelang.

Bei der Acetylierung des Diäthyläthers des Resorcins mittelst Acetylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielten A. Claus und M. Huth¹ ein Diäthylresacetophenon, das von dem durch Äthylirung des Nencki-Siebert'schen Resacetophenons gewonnenem Producte verschieden ist, und aus welchem sie durch Entalkylierung ein Isomeres des Nencki-Siebert'schen Resacetophenons isolirt zu haben berichten. Über das Nähere ihrer Entalkylierungsmethode geben sie nichts an; man kann jedoch aus ihrer Bemerkung, die vollständige Entalkylierung des fertig gebildeten Diäthylresacetophenons sei nicht gelungen, entnehmen, dass sie ebenfalls auf Schwierigkeiten gestossen sind. Sollte auch in der Folge ihre Entalkylierungsmethode die entsprechende Verbesserung erfahren, so glaube ich doch, dass sie zur Lösung von Constitutionsproblemen sich kaum einwandfrei verwenden

¹ Journal für prakt. Chemie, N. F. 59, S. 39 u. ff.

lassen dürfte. Offenbar finden bei dieser Operation Atomumlagerungen innerhalb des Benzolkernes statt, denn sonst wäre nicht einzusehen, warum das Diäthylproduct des Nencki-Siebert'schen Resacetophenons mit dem durch Acetylierung des Diäthylresorcins nach der Claus'schen Methode entstandenem Product identisch sei.

Ich gedenke zur Vervollständigung der Reihenfolge der Substituenten das Dibromäthylresorcin zu acetylire; einschlägige Untersuchungen behalte ich mir für die nächste Zeit vor.
