Die Natur dieser gelben Verbindung, welche bedeutend weniger Brom enthält als das Anilid (46,12 Proz.), haben wir noch nicht ermitteln können.¹⁾

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Göttingen.

Alicyclische Halogenketone;

von Arthur Kötz.

[Zweite Abhandlung.]

Über Monohalogenmonoketone aus penta-, hexa- und heptacyclischen Ketonen;

von A. Kötz, K. Blendermann, E. Kárpáti und R. Rosenbusch.

(Eingelaufen am 6. Juni 1913.)

Mit dem Austausch eines Kernwasserstoffatoms hexacyclischer Ketone durch Halogen und dem Einfluß der Stellung der Substituenten zur Carbonylgruppe in Mono- und Dialkylketonen auf diesen Austausch befaßten sich bereits die Arbeiten von Kötz und Steinhorst.²⁾ Die Versuche der Herren Rosenbusch³⁾, Kárpáti⁴⁾ und

---

¹⁾ Ein gleiches Verhalten zeigt auch das aus dem *Heptabromisopropylpseudobromid* (diese Annalen **343**, 88 [1905]) zum Vergleich hergestellte *Anilid*; es ist ebenfalls alkalionlöslich und geht beim Kochen mit Methylalkohol oder Eisessig in einen gelben Körper über.

²⁾ Diese Annalen **379**, 1 (1911).

³⁾ Dissertation: Über Beeinflussung des chemischen Charakters von Derivaten cyclischer Ketone durch die Natur des Ringsystems. Göttingen 1911.

⁴⁾ Dissertation: Über heptacyclische Verbindungen aus Suberon. Göttingen 1910.

Blendermann¹⁾ behandelten die Einführung eines Atoms Halogen in das Cyclopentanon, Cycloheptanon und 1,4-Dimethylcyclohexanon-3.

1. Über die *Bildung* der α -Halogenketone des Cyclopentanons, Cyclohexanons und Cycloheptanons nach dem *Verfahren, Halogen auf die Ketone bei Gegenwart von Wasser und Calciumcarbonat* einwirken zu lassen, ist zu sagen, daß das Chlor am leichtesten in das Cyclohexanon, am schwierigsten in das Cyclopentanon einzuführen ist. Bei der Darstellung der Bromderivate ergibt sich ein ähnliches Bild, indem auch hier das Brompentanon am schwierigsten, sogar am weitaus schwierigsten zu gewinnen ist.

Wenn man mit Kurt H. Meyer²⁾ auf Grund seiner erfolgreichen Versuche, wie solcher von Lippmann³⁾, Lapworth⁴⁾, Willstätter und Mayer⁵⁾, F. L. Hahn⁶⁾, die Annahme macht, daß bei Einwirkung von Brom auf Ketone sich zunächst 2 At. Brom an die Enolform des Ketons addieren und erst die so entstehende Verbindung durch Bromwasserstoffabspaltung die α -Halogenketone liefert, so folgt daraus bei Betrachtung der oben beschriebenen Abstufungen in der Schwierigkeit der Einführung von Halogen in die drei Ketone, daß die *Tendenz zur Bildung der Enolformen* am größten beim Sechsring ist. Dafür sprechen auch Erfahrungen von Hâncu⁷⁾; (doch sei hier erwähnt, daß nach Dieckmann⁸⁾ der Cyclopentanoncarbonester in höherem Maße enolisiert ist als der Cyclohexanoncarbonester). Mit der Behauptung aber, daß bei der Einwirkung von 1 Mol.

¹⁾ Dissertation Göttingen 1913.

²⁾ Diese Annalen **360**, 212 (1911).

³⁾ Zentralbl. **5**, 29 (1869).

⁴⁾ Journ. chem. Soc. **85**, 30 (1904).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2202 (1908); diese Annalen **378**, 122 (1911).

⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1552 (1911).

⁷⁾ Dissertation Bonn 1908.

⁸⁾ Diese Annalen **317**, 32 (1901).

Brom alle unzweifelhaften (gesättigten) Ketone nicht reagieren, sondern dies nur in der Enolform tun, dürfte Meyer wohl keine allgemein gültige Regel aussprechen, da z. B. in Ligroin gelöstes Fenchon, wie Wallach¹⁾ zeigte, in der Kälte leicht mit einem Mol. Brom reagiert. Hier ist, wie das Formelbild zeigt, eine Enolisierung

ausgeschlossen, es werden vielmehr 2 At. Brom und zwar an den Sauerstoff des Carbonyls addiert.

2. Über die *Beständigkeit* der Halogenketone ist zu erwähnen, daß die Chlorketone, vor Licht geschützt, recht haltbar sind, während die Bromketone auch in reinem Zustande sehr unbeständig sind; sie rauchen an der Luft und zersetzen sich beim Erwärmen unter gewöhnlichem Druck spontan. Unterschiede zwischen den einzelnen Homologen treten hier nicht sonderlich hervor, immerhin läßt sich feststellen, daß das Chlorhexanon sich etwas schneller als die anderen Chlorketone zersetzt; bei den Bromketonen jedoch sind deutliche Abstufungen nicht zu bemerken.

3. Die Chlorierung des 1,4-Dimethylcyclohexanon-3 interessierte wegen der Frage, ob ein Wasserstoffatom am C₂ oder C₄ substituiert werden würde. Es ergab sich, daß 1,4-Dimethylchlor-2-cyclohexanon-3 (I) gebildet wird. Dieses Ergebnis überraschte, da Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3 (p-Menthon-3) nach Beobachtungen von Kütz und Steinhorst Methyl-1-isopropyl-4-chlor-4-cyclohexanon-3 (II) bildete. Der Beweis für das abweichende Verhalten des Dimethylcyclohexanons wurde folgendermaßen erbracht. Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-carbonester-4, der am C₄ kein ersetzbares Wasserstoffatom

¹⁾ Terpene und Campher (1908) S. 547.

mehr aufweist, wurde in den Dimethyl-1,4-chlor-2-cyclohexanon-3-carbonester-4 (III) übergeführt und dieser

Ester gab bei der Hydrolyse und Kohlensäureabspaltung

1,4-Dimethylcyclohexanon-3-ol-2, das mit dem aus — durch Chlorieren von Dimethylcyclohexanon gebildeten — Chlordimethylcyclohexanon durch hydrolytische Abwandlung erhaltenen Oxydimethylcyclohexanon identisch ist.

Experimenteller Teil.

Chlor-2-cyclopentan-1,

15 g Pentanon, 8,9 g geschlämmtes Calciumcarbonat und 10 ccm Wasser wurden in einem mit Thermometer, Rührvorrichtung und Chlorzuleitungsrohr versehenen Gefäß zunächst durch warmes Wasser auf etwa 50° vorgewärmt, hierauf wurde unter Zusatz einer Spur Jod unter kräftigem Rühren Chlor eingeleitet und so lange weiter erwärmt, bis eine an der Kohlensäureentwicklung bemerkbare Reaktion eintrat. Es ist unbedingt zu empfehlen im Sonnenlicht oder wenigstens bei gutem Licht im Freien zu arbeiten; während im Zimmer die Kohlensäureentwicklung erst nach 1½ Stunden begann, setzte sie so schon nach wenigen Minuten ein. Ohne weitere Zuführung von Wärme hielt sich nun die Temperatur konstant auf 40—45°. Nach 2 Stunden war das

Calciumcarbonat verbraucht. (Im Zimmer dauerte der Prozeß etwa 20 Stunden!) Das abgeschiedene, beinahe wasserhelle, leicht stechend riechende Öl wurde abgehoben, die wäßrige Lösung ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde im Vakuum verdunstet. Das Chlorpentanon siedet bei 76—77° als farbloses Öl.

0,1051 g gaben 0,1897 CO₂ und 0,0523 H₂O.

0,3171 g „ 0,3844 AgCl.

	Ber. für C ₅ H ₇ OCl	Gef.
C	50,62	50,65
H	5,89	5,96
Cl	29,91	29,96

Brom-2-cyclopentanon-1.

Die Apparatur war dieselbe wie bei der Darstellung des Bromhexanons¹⁾, außerdem war eine Rührvorrichtung angebracht. In dem Bromierungsgefäß befanden sich 22 g Pentanon, 13 g Calciumcarbonat und 14 ccm Wasser. Da Brom zuerst schwer einwirkte, selbst nicht bei einer Temperaturerhöhung auf 40°, gab man Eisenfeile hinzu und schließlich wurde auf 50° erwärmt. Es wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach kurzer Zeit trat eine Eigenreaktion ein: der Äther erwärmte sich. Bei der Destillation ging bei 13 mm zwischen 70 und 80° ein gelblich gefärbtes, in den Augen beißendes Öl über.

Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, wurde die Temperatur während des ganzen Prozesses auf etwa 40° gehalten. Nach 7 Stunden wurde der Versuch unterbrochen, da die Reaktion zu träge war und man befürchten mußte, daß zuviel verharzte. Es wurde Äther hinzugegeben, ferner etwas konz. Salzsäure, um das unverbrauchte Calciumcarbonat zu lösen. Nach einiger Zeit trat eine heftige Reaktion ein. Das ausgeätherte Produkt wurde rektifiziert; so wurden aus etwa 15 g

¹⁾ Kötze und Götz, diese Annalen 358, 158 (1898).

Pentanon nach dreimaliger Fraktionierung 5 g des bei 15 mm von 79—82° siedenden Brompentanons erhalten. Es stellt eine die Schleimhäute heftig reizende wasserklare Flüssigkeit vor; nach kurzem Stehen schon färbt sie sich gelb bis dunkelbraun und verharzt allmählich.

0,3122 g gaben 0,3595 AgBr.

	Ber. für C_5H_9OBr	Gef.
Br	49,08	48,97

Chlor-2- und Brom-2-cyclohexanon-1.

Diese beiden Verbindungen wurden nach den Angaben von Takens¹⁾ und Götz²⁾ gewonnen. Zur Darstellung des Bromhexanons sei bemerkt, daß man die ätherische Lösung desselben nicht bei *gewöhnlichem* Druck durch Erwärmen, sondern im *Vakuum* vom Äther zu befreien hat. Unter gewöhnlichem Druck erfolgt, wenn der größte Teil des Äthers auf dem Wasserbad vertrieben ist, plötzlich unter lebhafter Dampfentwicklung eine heftige Reaktion: Es wird Bromwasserstoff abgespalten und das gebildete Hexenon kondensiert sich zu harzigen Produkten.

Chlor-2-dimethyl-1,4-cyclohexanon-3.

Ein Gemisch von 40 g p-Dimethylcyclohexanon, 16 g $CaCO_3$ und 32 ccm Wasser wurde in mäßig lebhaftem Chlorstrom unter starkem Rühren chloriert, bis sich alles Calciumcarbonat gelöst hatte. Es war darauf zu achten, daß die Temperatur 40° nicht überstieg. Bei hellem Wetter war die Reaktion schon nach einer bis anderthalb Stunden vollendet. Die Weiterverarbeitung geschieht wie beim Chlor-2-cyclopentanone (S. 51). Bei 108 bis 109° und 15 mm geht ein wasserklares, lichtbrechendes Öl über. Das Öl hatte menthonartigen Geruch, wirkte aber tränenreizend; in gut verschlossenem Ge-

¹⁾ Dissert. Göttingen 1910, S. 26.

²⁾ Dissert. Göttingen 1908, S. 27.

fäße hielt sich das Chlorketon längere Zeit ohne sich zu verändern.

0,1606 g gaben 0,3543 CO_2 und 0,1150 H_2O .

0,1922 g „ 0,1729 AgCl .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}$	Gef.
C	59,83	60,17
H	8,10	8,01
Cl	22,10	22,25

Chlor-2-cycloheptanon-1,

In ein Gemisch von 13 g Cycloheptanon mit 5,8 g feingepulvertem Marmor und 10 g Wasser wurde langsam Chlor eingeleitet. Die Reaktion ging zuerst sehr langsam. Auch im späteren Verlaufe der Reaktion erwärmte sich das Reaktionsgemisch selten über 30° . Die Wasserkühlung ist nur ganz zu Ende der Reaktion notwendig geworden. Nach Verlauf von 6 Stunden wurde die Reaktion unterbrochen, da der Marmor beinahe schon ganz verbraucht war. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet. Bei 95° unter 13 mm Druck ging ein schwach gelbgefärbtes, stechend, aber nicht unangenehm riechendes, stark lichtbrechendes Öl über. Es verharzte dabei nur eine ganz kleine Menge. Ausbeute aus 13 g Keton 14 g Chlorketon.

0,2026 g gaben 0,1926 AgCl .

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCl}$	Gef.
Cl	24,2	23,9

Brom-2-cycloheptanon-1 aus Cycloheptanon.

In eine Woulffsche Flasche, in der sich ein Gemisch von 20 g Suberon mit 10 g Marmorpulver und 22 g Wasser befand, wurden mit Zuhilfenahme eines

Kohlensäurestromes langsam 28,5 g Brom übergeblasen. Das Brom wollte anfangs überhaupt nicht auf das Cycloheptanon einwirken. Das Flüssigkeitsgemisch färbte sich nur vom unverbrauchten Brom rot, blieb aber vollkommen kalt und es entwickelte sich kein Bromwasserstoff. Die Reaktion ging nur dann, als man das Gefäß mit dem Bromierungsgemisch in 28° warmes Wasser stellte. Allmählich entfärbte sich das Gemisch und zugleich begann eine sichtbare Gasentwicklung. Die Reaktion verlief ziemlich gleichmäßig und es war nur darauf zu achten, daß durch Regelung des Kohlensäurestromes die Rotfärbung des Reaktionsgemisches vermieden wurde, da sonst zu befürchten war, daß das unverbrauchte Brom Verharzung des Suberons verursachen könnte. In 7 Stunden war der Marmor beinahe verbraucht. Noch vorhandene Spuren von Brom wurden mit schwefliger Säure entfernt, dann wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet. Unter 13 mm Druck ging bei 103° ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl über, das sich an der Luft so schnell zersetzte, daß von einer Analyse abgesehen wurde. Es roch stechend und etwas nach Benzoesäuremethylester.