zunehmen, daß die Addition von Wasser an die Kohlenstoffdoppelbindung schneller erfolgt in der festen als in der flüssigen Modifikation. Hierbei gehen sie von Oxymethylen- zu Formal-Derivaten über, die infolge leichten Zerfalls in Aldehyde die Aldehydreaktion geben würden. Diese Addition von Wasser, sowie der Zerfall in Aldehyde kann durch die Wirkung eines Aldehyd-reagens zustande kommen.

α -Chlor- und -Brom-Substitutionsprodukte α, α' -ungesättigter Ketone;

von *Theodor Hellthaler*.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingelaufen am 19. Juni 1914.)

Seit langem bekannt sind die Halogen-Addukte der α, α' -ungesättigten Ketone, des Dibenzalacetons, Phorons u. a. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Vorländer habe ich die Substitutionsprodukte dargestellt durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den Addukten mit wasserfreiem Alkaliacetat oder mit Pyridin.¹⁾ Aus dem Dibenzalacetontetrachlorid²⁾ erhielt ich das *Dibenzaldichloraceton*, $C_6H_5.CH=CCl.CO.CCl=CH.C_6H_5$, aus dem Dibenzalacetontetrabromid Claisens³⁾ das entsprechende *Dibenzaldibromaceton*: $C_6H_5.CH=CBr.CO.CBr=CH.C_6H_5$, und aus dem Dibenzalacetondibromid von Vorländer

¹⁾ Vgl. Bertleff, Dissert. Halle 1908.

²⁾ G. Meyer, Dissert. Halle 1908.

³⁾ Diese Annalen **223**, 142 (1884); Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2461 (1881).

und Groebel¹⁾ das *Dibenzalmonobromaceton*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Dibenzaldibromaceton gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoff 1,2-Diphenylcyclopentan. Gleichwohl ist eine Ringbildung bei der Bromwasserstoffabspaltung und eine cyclische Konstitution des Dibenzaldibromacetons sehr unwahrscheinlich, da bei der *Oxydation mit Kaliumpermanganat* in Acetonlösung *Benzaldehyd* und *Oxalsäure* entstehen (nicht Benzil), und da das Dibenzalmonobromaceton alle Eigenschaften eines zweifach α -ungesättigten Ketons hat. Aus dem Verlauf der Oxydation ergibt sich auch die α -Stellung des Halogens.

Aus Phorontetrabromid und Alkaliacetat stellte ich α, α' -*Dibromphoron* dar $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{CBr}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, welches kürzlich von Francis und Willson²⁾ aus dem Tetrabromid mittelst Pyridin erhalten worden ist.

Die α -Halogensubstitutionsprodukte sind recht widerstandsfähig gegen weitere Einwirkung von Pyridin und Alkaliacetat. Mit Anilin, Phenylhydrazin, alkoholischer Kalilauge, Natriumalkoholat läßt sich das α -Halogen herausholen, doch sind die entstehenden halogenfreien Produkte oft nicht rein darzustellen. Am meisten Interesse beansprucht wohl das *Cinnamoylacetophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, welches aus dem Dibenzalmonobromaceton mit alkoholischer Kalilauge hervorgeht. Dieses *ungesättigte β -Diketon* ist von Ryan und Dunlea³⁾, dann auch von Hiemesch⁴⁾ auf anderem Wege dargestellt worden. Die Überführung des Dibenzaldibromacetons in Diphenylpyron ist zwar möglich, aber die Ausbeuten sind nicht besser als bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Tetrabromid des Dibenzalacetons.⁵⁾

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1498 (1903).

²⁾ Journ. chem. Soc. **103**, 2238 (1913); Zentralbl. **1914** I, 634.

³⁾ Zentralbl. **1913** II, 2039.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 116 (1914).

⁵⁾ Vorländer und G. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3355 (1912).

Sehr verschieden verhalten sich die α -Doppelbindungen in den Halogensubstitutionsprodukten gegen Brom. Auf α, α' -Dibromphoron wirkt Brom im zerstreuten Tageslicht so gut wie gar nicht ein; im Sonnenlicht erfolgt zwar eine Entfärbung des Broms, aber unter Substitution von Wasserstoff und unter Entweichen von Bromwasserstoff. In diesem Falle sind beide α -Doppelbindungen durch die Umhüllung mit Substituenten (CH_3 , Br) additionsträge geworden.

Bei dem Dibenzaldibromaceton läßt sich nur eine Doppelbindung mit 1 Mol. Brom verbinden unter Bildung eines gegen überschüssiges Brom sehr beständigen Tetrabromids (Dibenzaldibromacetondibromid):

Aus dem Dibenzalmonobromaceton wurden ein Tribromid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} - \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und ein Penta-bromid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} - \text{CBr}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} - \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ dargestellt, welche sich beide durch Entziehung von Bromwasserstoff bzw. Brom und Bromwasserstoff mittelst Alkaliacetat in das gleiche Dibenzaldibromaceton verwandeln lassen. Jod wirkt auf Dibenzalaceton bei Zimmertemperatur kaum ein, verbindet sich aber sehr leicht mit den A-Hydrojodiden des Dibenzalacetons zu Perjodiden.¹⁾

Einen wesentlich anderen Charakter als die Tetrahaloide des Phorons, Dibenzalacetons und Dianisalacetons hat das Tetrabromid des ringförmigen Dibenzalcylopentanons:²⁾

Bei diesem wird sowohl durch Alkaliacetat als auch mit Pyridin die Gesamtmenge des Broms ohne Bromwasserstoffabspaltung herausgenommen unter Rückbildung des ursprünglichen bromfreien Dibenzalcylopentanons.

¹⁾ Gustav Meyer, Dissert. Halle 1908.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1836 (1896).

Derivate des Phorons.

 α, α' -Dibromphoron,

Bei stundenlangem Kochen von Phorontetrabromid¹⁾ mit absoluter alkoholischer Lösung von mehr als 4 Mol. wasserfreiem *Kaliumacetat* werden nahezu 76 Proz. des gesamten Broms als Bromkalium abgeschieden; die Lösung hinterläßt beim Abdunsten ein harziges, braunes Produkt, welches kaum zum Krystallisieren zu bringen ist. Bei kürzerem, einstündigem Kochen werden dagegen ziemlich genau zwei Bromatome des Tetrabromids umgesetzt (gef. 49,4—52,5 Proz.), und die Lösung enthält dann das gut krystallisierende *Dibromphoron*.

Zu einer am Rückflußkühler siedenden Lösung von 4,5 g Tetrabromid (1 Mol.) in 20 ccm Alkohol setzt man eine heiße Lösung von 2 g wasserfreiem Kaliumacetat (2 Mol.) in 30 ccm Alkohol langsam hinzu, hält die Mischung dann $\frac{1}{2}$ Stunde im Kochen und filtriert vom Bromkalium ab. Nach dem Abdestillieren von etwa $\frac{1}{3}$ des Alkohols wird das Dibromphoron mit Wasser abgeschieden; es erscheint anfangs als gelbliches Öl, erstarrt leicht beim Einstellen des Gefäßes in Eis und läßt sich dann abfiltrieren und mit kaltem Wasser waschen; erhalten 2,5 g. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in großen, ganz schwach gelblichen Prismen; Schmelzp. 30°.

0,2262 g gaben 0,3015 CO_2 und 0,0820 H_2O .

0,2289 g „ 0,2902 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OBr}_2$	Gef.
C	36,35	36,4
H	4,1	4,1
Br	54,0	53,9

Das Dibromphoron ist mit Wasserdampf leicht flüchtig; es hat einen schwachen terpenartigen Geruch; in konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelbroter Farbe; es entfärbt wäßrige Permanganatlösung sehr rasch in

¹⁾ Claisen, diese *Annalen* **180**, 21 (1875).

der Wärme. Weder Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung, noch Bromwasserstoff in Eisessiglösung lassen sich an Dibromphoron addieren; nur im Sonnenlicht trat mit Brom eine Reaktion ein, die unter Entwicklung von Bromwasserstoff verlief.

Die *Oxydation des Dibromphorons* wurde in wäßriger, soda-alkalischer Suspension mit *Kaliumpermanganatlösung* auf dem Wasserbade durchgeführt; auf 0,5 g Dibromid kamen 1,35 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser. Bei der Destillation des alkalischen Filtrats vom Mangansuperoxyd ging *Aceton* über, nachweisbar als Jodoform und als Dibenzalaceton¹⁾; bei der Destillation des mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Filtrats ging etwas *Essigsäure* über, die wahrscheinlich durch Oxydation des Acetons entstanden war. Aus der zurückbleibenden Lösung wurde *Oxalsäure* als Calciumoxalat in essigsaurer Lösung abgeschieden. Da das Aceton bei der Oxydation mit Permanganat keine Oxalsäure liefert²⁾, so ist anzunehmen, daß die Säure aus primär gebildeter Mesoxalsäure hervorgegangen ist:

Zersetzung des Phorontetrabromids mit Alkalilauge.

Beim raschen Erhitzen des Tetrabromids über den Zersetzungspunkt entsteht unter Entwicklung von Bromwasserstoff eine *intensiv blauviolette Schmelze*, welche lockere Addukte von Bromwasserstoff mit einem bisher unbekannten Stoffe enthält. Dieser scheint dem Phoron nicht allzu fern zu stehen, denn die gleiche dunkelblaue Färbung wird bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf das in Chloroform gelöste Phoron sichtbar. Sonderbarerweise bildet sich ein solcher Stoff unter keinen Bedingungen

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1840 (1891).

²⁾ Diese Annalen **186**, 260 (1877).

bei der Bromwasserstoffentziehung aus dem Tetrabromid mittelst Alkalien. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge erhielt ich in überwiegender Menge harzige Zersetzungsprodukte; in sehr kleiner Menge entsteht daneben eine bei 176° schmelzende Verbindung. Die nähere Untersuchung dieser durch ihren penetranten Geruch auffallenden Verbindung mußte einstweilen unterbleiben, da die Ausbeute äußerst gering war. Bis zu 1 Proz. vom Gewicht des Tetrabromids erhielt ich nach folgendem Verfahren:

Zu einer unter Rückfluß kochenden Mischung von je 10 g Phorontetrabromid und 300 ccm Wasser gibt man allmählich etwas weniger als die für vier Bromatome berechnete Menge wäßriger Kalilauge oder Barytwasser hinzu, so daß die Lösung nach 4stündigem Sieden nicht alkalisch reagiert. Die hellbraune Lösung wird nach dem Erkalten vom Harz filtriert und im Hagemannschen Apparat mit Äther ausgezogen. Die neue Verbindung bleibt beim Abdestillieren des Äthers in kleinen weißen Prismen zurück; sie läßt sich durch Destillation mit Wasserdampf oder durch Umkrystallisieren aus Weingeist reinigen und enthält kein Brom.

Schmelzp. $175-178^{\circ}$ unter geringer Zersetzung und unter Sublimation eines Teiles in feinen glitzernden Nadeln; (gef. C 70,1 und 70,7; H 7,6—7,8). Die Verbindung ist löslich in Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform und Pyridin; weniger löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther; konz. Schwefelsäure gibt eine schwach gelbliche Lösung, Eisenchlorid in alkoholischer wäßriger Lösung eine braunrote Färbung. Außer durch die Eisenchloridfärbung ist der schwach saure Charakter der Verbindung an deren Löslichkeit in Natronlauge wahrnehmbar, während die Löslichkeit in Sodalösung und verdünnter Salzsäure nicht viel größer ist als die Löslichkeit in Wasser; Permanganatlösung wird von der wäßrigen Lösung in der Kälte rasch entfärbt. Der Geruch der Verbindung gleicht

in der Nähe etwas dem des Chinons, in größerer Verdünnung erfüllen die geringsten Spuren der Verbindung einen großen Raum mit einem an gebrannten Kaffee oder an Cichorie erinnernden Geruch.

Phorontetrachlorid,

entsteht beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine mit Eis gekühlte Lösung von Phoron in Tetrachlorkohlenstoff. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein hellgelbes Öl zurück, das in der Kälte zu einer von Öl durchtränkten Krystallmasse erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton und nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bildet das Tetrachlorid rein weiße, tafelige Prismen; Schmelzp. 59° ; leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

I. 0,2018 g gaben 0,2832 CO_2 und 0,0883 H_2O .

II. 0,2230 g „ 0,3137 CO_2 „ 0,0968 H_2O .

0,1836 g „ 0,3774 AgCl .

	Ber.	Gef.	
	für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{OCl}_4$	I	II
C	38,6	38,3	38,4
H	5,1	4,9	4,9
Cl	50,6	—	50,8

α, α' -Dichlorphoron,

wurde in derselben Weise wie das Dibromphoron aus dem Phorontetrachlorid (7 g) durch Einwirkung von Kaliumacetat (5 g wasserfrei) in alkoholischer Lösung gewonnen; abgeschieden 3,8 g, berechnet 3,8 g KCl . Es hinterbleibt aus ätherischer Lösung als nahezu farbloses Öl, welches bei der Vakuumdestillation unter 15 mm Druck unzersetzt bei $105-106^\circ$ (Außentemperatur 130 bis 137°) übergeht und in der Eis-Salz-Kältemischung nicht krystallinisch erstarrt.

0,1785 g gaben 0,2501 AgCl .

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{OCl}_2$	Gef.
Cl	34,3	34,7

Konz. Schwefelsäure löst das Dichlorphoron mit hellroter Färbung auf unter Entwicklung von Chlorkwasserstoff. Permanganatlösung wird in der Kälte langsam, in der Wärme rasch entfärbt. Phenylhydrazin reagiert mit dem Dichlorid unter Abscheidung von Phenylhydrazinhydrochlorid; ähnlich verhält sich auch das Dibromphoron gegen Phenylhydrazin, doch ist das Reaktionsprodukt nicht gut krystallisierbar.

Derivate des Dibenzalacetons.

Dibenzalmonobromaceton,

Um das durch Anlagerung von 1 Mol. Brom an Dibenzalaceton dargestellte Dibenzalacetondibromid¹⁾ von gleichzeitig gebildetem Tetrabromid zu trennen, wurde das Rohprodukt nicht, wie Groebel angibt, aus Äther umkrystallisiert, sondern zunächst der Extraktion mit kochendem Äther im Soxhletschen Apparat unterworfen. Man gewinnt so ein zu den folgenden Versuchen genügend reines Ausgangsmaterial.

Die Suspension von 3,9 g Dibenzalacetondibromid (= 1 Mol.) in 100 ccm Weingeist wird mit 1,8 g entwässertem Natriumacetat (= $2\frac{1}{5}$ Mol.) unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Unter Bildung von alkohollöslichem Bromnatrium und von Dibenzalmonobromaceton geht das Dibromid allmählich in Lösung. Bei Anwendung von Kaliumacetat scheidet sich die einem Mol. HBr entsprechende Menge KBr ab. Nach $\frac{3}{4}$ —1 stündigem Kochen wird der Alkohol ungefähr zur Hälfte abdestilliert. Durch Eingießen in Wasser, Ausäthern, Waschen und Abdestillieren der Ätherlösung läßt sich das bromierte Keton als gelbes Öl gewinnen, welches nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsiccator zu erstarren pflegt. Rohausbeute aus drei Versuchen: 2,95; 2,85; 2,90 g, entsprechend 94 Proz. der Theorie; das Dibenzalmonobrom-

¹⁾ Groebel, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1497 (1903).

aceton schmilzt nach dem Verreiben mit Alkohol und Umkrystallisieren daraus bei 66°.

- I. 0,1824 g gaben 0,4370 CO₂ und 0,0702 H₂O.
 I. 0,2160 g „ in 10 ccm reinem Benzol 0,385° Gefrierpunktserniedrigung.
 II. 0,1352 g gaben 0,3243 CO₂ und 0,0518 H₂O.
 II. 0,3346 g „ in 10 ccm Benzol 0,610° Gefrierp.-Erniedr.
 III. 0,1805 g „ nach Carius 0,1092 AgBr.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₃ OBr	I	II	III
C	65,2	65,3	65,4	—
H	4,2	4,3	4,2	—
Br	25,5	—	—	25,8
M	313	307	314	

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Pyridin; weniger in Eisessig, Äther, Essigester, Alkohol und Petroläther. In nicht ganz reinem Zustand ist sie ziemlich krystallisationsträge und scheidet sich aus der übersättigten Lösung leicht als Öl ab; sonst krystallisiert sie aus Alkohol in hellgelben, sternförmig gruppierten prismatischen Nadeln. Beim Kochen mit Pyridin oder mit Essigsäureanhydrid-Natriumacetat wird das Bromketon kaum verändert.

Kaliumpermanganat wird in saurer und sodaalkalischer Lösung beim Erwärmen rasch entfärbt unter Bildung von *Benzaldehyd*. Konz. Schwefelsäure gibt eine orangerote Lösung, die etwas heller rot gefärbt ist als die entsprechende Färbung des nicht bromierten Dibenzalacetons. Die Krystalle des letzteren erscheinen dagegen etwas heller gelb in der Farbe als die des bromierten Ketons.

Anlagerung von 1 Mol. Brom an Dibenzalmonobromaceton:
Tribromid,

Eine Lösung von 2 g reinem Monobromid in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird unter Eiskühlung mit 20 ccm einer 5prozentigen Lösung von Brom in Tetra-

chlorkohlenstoff versetzt. Nach kurzem Stehen ist Entfärbung eingetreten. Nach dem Abdunsten des Chlorkohlenstoffs im Exsiccator über Paraffin hinterbleibt das Tribromid in kleinen, halbkugelig angeordneten Aggregaten feiner Nadelchen; Rohausbeute 3,0 g, entsprechend 99,4 Proz. der Theorie.

Aus siedendem Alkohol krystallisiert es in feinen, oft fächerartig verzweigten prismatischen Nadeln; Schmelzpunkt 121° unter Zersetzung.

I. 0,1361 g gaben 0,2157 CO_2 und 0,0400 H_2O .

II. 0,1632 g „ 0,1947 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{OBr}_3$	Gef. I	II
C	43,13	43,22 ¹⁾	—
H	2,78	3,29	—
N	50,72	—	50,77

Das Tribromid ist leicht löslich in Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Essigester; weniger gut in Äther, Eisessig und Petroläther; auch in kaltem Alkohol ist es wenig löslich, leicht dagegen in heißem Alkohol. Bei längerem Liegen an der Sonne zersetzt es sich teilweise unter Braunfärbung. Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine schwach gelbliche Färbung. Kochende sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung wird langsam entfärbt.

*Anlagerung von 2 Mol. Brom an Dibenzalmonobromaceton:
Pentabromid,*

Zu 5,5 g reinem, in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelösten Tribromid wurden ohne Kühlung 1,87 g Brom (= 1 Mol.) in 5 prozentiger Tetrachlorkohlenstofflösung hinzugegeben. Erst nach 4—5 tägigem Stehen ist im zerstreuten Licht nahezu Entfärbung eingetreten unter

¹⁾ Es wurde nach dem Vorschläge von A. H. Fiske [Ber. d. d. chem. Ges. 45, 870 (1912)] eine oberflächlich versilberte Kupferspirale vorgelegt.

gleichzeitiger Abscheidung eines dicken Krystallbreies. Beim Eingießen in Petroläther hinterbleibt das rohe Pentabromid als rein weiße Krystallmasse (3,5 g). Es läßt sich aus der Lösung in wenig Benzol durch Petroläther in kleinen Prismen ausfällen. Besonders schön krystallisiert es beim Abdunsten der Lösung in Eisessig. Schmelzpt. etwa 184° unter Zersetzung.

- I. 0,1468 g gaben 0,1748 CO_2 und 0,0298 H_2O .
 II. 0,0892 g „ 0,1066 CO_2 „ 0,0184 H_2O .
 III. 0,1549 g „ nach Carius 0,2297 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OBr}_5$	I	II	III
C	32,2	32,5	32,6	—
H	2,1	2,3	2,3	—
Br	63,2	—	—	63,1

Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol; weniger in Aceton, Essigester, Eisessig; schwer löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, Amylalkohol und fast unlöslich in Äther und Petroläther. Konz. Schwefelsäure gibt keine Färbung.

Dasselbe bei 184° schmelzende Pentabromid entsteht direkt aus dem in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Dibenzalmonobromaceton bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom.

*Überführung des Dibenzalmonobromacetons in
Cinnamoylacetophenon,*

Das Brom im Dibenzalmonobromaceton ist gegen einige Agenzien, wie Natriumacetat und Pyridin, sehr unempfindlich, mit anderen dagegen, mit Phenylhydrazin, Natriumalkoholat oder alkoholischem Kaliumhydroxyd, läßt es sich leicht umsetzen.

Nach 12 stündigem Kochen mit Pyridin war kaum Bromwasserstoff mit Silberlösung nachzuweisen, und das Monobromid wurde unverändert wiedergewonnen:

0,1730 g gaben 0,1051 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OBr}$	Gef.
Br	25,5	25,8

Mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in Methylalkohol entsteht *Cinnamoylaceto phenon*. Zu der am Rückflußkühler siedenden Lösung von 0,95 g vollkommen reinem Monobromid in 25 ccm trocknem Methylalkohol wird tropfenweise so viel 4 prozentige titrierte methylalkoholische Kalilauge hinzugegeben, als zur Aufnahme von 1 Mol. HBr erforderlich ist. Nach 1—1½ stündigem Kochen ist die Umsetzung beendet; die Flüssigkeit reagiert neutral. Nach dem Abdunsten des Alkohols wird die ätherische Lösung des Rückstandes mit Wasser gewaschen und zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt das Cinnamoylaceto phenon als hellgelbes, vollkommen bromfreies Öl, welches beim Stehen im Exsiccator und beim Verreiben mit wenig Alkohol meist krystallinisch erstarrt.

Aus heißer alkoholischer Lösung scheiden sich gelbe, etwas verästelte Nadeln ab. Schmelzp. 108—109°. Ausbeute 0,4 g. Löslich in Aceton, Äther, Petroläther und heißem Alkohol; leichter löslich in Benzol, Eisessig und Chloroform.

I. 0,1390 g gaben 0,4161 CO₂ und 0,0665 H₂O.

II. 0,0974 g „ 0,2898 CO₂ „ 0,0493 H₂O.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₄ O ₂	Gef.	
		I	II
C	81,6	81,6	81,4
H	5,6	5,4	5,7

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine außerordentlich intensive dunkelrote, fast schwarze Färbung. Die aus alkoholischer Lösung mit Wasser ausgespritzte Emulsion des ungesättigten Ketons klärt sich leicht mit verdünnter Kalilauge, aber nicht mit Soda-lösung.

Mit konz. Schwefelsäure gibt das Keton eine intensiv gelbe, besonders bei der Verdünnung grün fluorescierende Lösung. Permanganatinschwefelsaurer und sodaalkalischer Lösung wird entfärbt unter Auftreten des Geruchs nach *Benzaldehyd*. Beim Kochen mit wäßriger 10 prozentiger

Alkalilauge zerfällt das Keton in *Acetophenon* und in *Zimtsäure*.

Mit *Brom* reagiert das Keton sehr leicht. 0,4 g Diketon wurden in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und unter Kühlung (mit Eis-Kochsalz) mit 2,6 ccm einer 10 prozentigen Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise versetzt. Unter schwacher Bromwasserstoffentwicklung wird das Brom sofort entfärbt, gleichzeitig scheidet sich ein zinnoberroter Niederschlag ab, vielleicht ein A-Hydrobromid des ungesättigten Ketons. Dieser rote Niederschlag löst sich beim Herausnehmen des Bromierungsgefäßes aus der Kältemischung mit gelber Farbe auf und erscheint nach einigen Minuten beim Abkühlen nicht wieder. Nach dem Abdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum hinterbleibt das Bromierungsprodukt in kurzen, gelblichen Prismen (0,35 g). Schmelzp. gegen 160° unter Zersetzung nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder aus Benzol-Petroläther. Löslich in Aceton, Eisessig, heißem Alkohol, leichter löslich in Benzol und Chloroform; fast unlöslich in Petroläther.

0,1274 g Bromid gaben 0,1171 AgBr.

Ber. für $C_{17}H_{13}O_2Br_2(?)$		Gef.
Br	39,2	39,1

Das Bromid ist in Natronlauge löslich und löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe; Eisenchlorid gibt in der alkoholischen Lösung eine Rotfärbung.

Herr Hiemesch hatte die Freundlichkeit, Hrn. Prof. Vorländer eine Probe seines Cinnamoylacetophenons einzusenden, welches aus Zimtsäurechlorid und Benzoylacetonnatrium dargestellt war.¹⁾ Ich habe beide Präparate miteinander verglichen und in allen Eigenschaften identisch gefunden.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 47, 116 (1914).

Dibenzaldibromaceton,

Das Dibenzal- α, α' -dibromaceton ist gewonnen worden durch Abspaltung von Bromwasserstoff 1. aus dem Tetrabromid des Dibenzalacetons Claisens und 2. aus dem oben beschriebenen Tribromid (dem Dibenzalmonobromacetondibromid); ferner 3. durch Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff aus dem Pentabromid (dem Dibenzalmonobromacetontetrabromid).

Zur Darstellung geht man am besten von dem *Tetrabromid des Dibenzalacetons*¹⁾ aus, welchem man entweder mit *Alkaliacetat* oder mit *Pyridin* 2 Mol. Bromwasserstoff entzieht.

5,54 g feingepulvertes Tetrabromid (= 1 Mol) werden mit 3,5 g wasserfreiem Natriumacetat und 200 ccm Weingeist am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In dem Maße, wie die Bromwasserstoffabspaltung fortschreitet, gehen die Agenzien mehr und mehr in Lösung unter Bildung des leichter löslichen Dibenzaldibromacetons und des gleichfalls alkohollöslichen Bromnatriums. Wenn sich die Mischung vollständig geklärt hat, ist die Reaktion nahezu beendet; man erhält die Flüssigkeit noch etwa 15 Minuten im Sieden und gießt sie nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols in Wasser. Die ausfallende halbfeste Masse erstarrt zumal nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion sehr bald krystallinisch. Rohausbeute nach dem Abpressen auf Ton: 3,1—3,4 g. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden 2,2 g analysenreines, bei 97—97,5° schmelzendes Dibromid erhalten.

I. 0,2290 g gaben 0,4403 CO₂ und 0,0658 H₂O.

0,1935 g „ in 10 ccm reinem Benzol 0,295° Gefrierpunktserniedrigung.

¹⁾ *Darstellung des Dibenzalacetons* nach der Vorschrift von Gustav Meyer, Diss. Halle 1908, S. 11.

II. 0,2299 g gaben 0,4400 CO₂ und 0,0662 H₂O.

0,3403 g „ in 10 ccm reinem Benzol 0,500° Gefrierpunktserniedrigung.

III. 0,1934 g gaben nach Carius 0,1854 AgBr.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₂ OBr ₂	I	Gef. II	III
C	52,0	52,4	52,2	—
H	3,1	3,2	3,2	—
Br	40,8	—	—	40,8
M	392	367	381	

Das in kaltem Methyl- und Äthylalkohol schwer, in warmem Alkohol leichter lösliche *Dibenzaldibromaceton* krystallisiert beim Erkalten der intensiv gelb gefärbten alkoholischen Lösung sofort in großen glitzernden prismatischen Nadeln von mattgelber Farbe aus. Das Keton ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol und Pyridin; weniger löslich in Äther, Essigester und Eisessig; schwer löslich in Amylalkohol und Petroläther.

Konz. Schwefelsäure gibt eine gelbliche Färbung, die allmählich beim Stehen in ein liches Braun übergeht.

Kaliumpermanganat wirkt in wäßriger Lösung auch in der Siedehitze nicht ein; in Acetonlösung wird es schon in der Kälte rasch entfärbt. Absolut alkoholisches Ammoniak und Pyridin wirken kaum ein, und nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat läßt sich das Dibromid durch Waschen mit Eisessig unverändert aus den harzigen Produkten wiedergewinnen. Die berechnete Menge *alkoholischer Kalilauge* führt in heißer alkoholischer Lösung zwar zu einer Abspaltung von Bromkalium, doch läßt sich aus dem gebildeten gelben Öl kein gut krystallisierendes einheitliches Produkt gewinnen.

Die Einwirkung von Aminen richtet sich zunächst wohl gegen das Brom. Mit *Phenylhydrazin* und *Anilin* in ätherischer Lösung scheidet sich bromwasserstoffsaures Phenylhydrazin bzw. Anilinhydrobromid ab; in Lösungen von Eisessig oder von Alkohol wurden mit

Phenylhydrazin halogenfreie, braune, nicht krystallisierende Produkte erhalten, während in der wäßrigen Flüssigkeit Brom mit Silbernitrat nachzuweisen ist.

Aus der mit *Bromwasserstoff* gesättigten Lösung des Dibromids in Eisessig wurde nach einmonatigem Stehen unverändertes Dibromid abgeschieden.

Anwendung von *wasserfreiem Kaliumacetat* statt des Natriumacetats bei der Darstellung des Dibromids aus dem Tetrabromid bietet keinen Vorteil, zumal wenn man an Stelle des geschmolzenen Natriumacetats das bei 150° entwässerte rhombische Natriumacetat¹⁾ benutzt.

Aus 5,55 g Tetrabromid wurden mit Kaliumacetat 1,8 g KBr erhalten statt der für 2 Mol. HBr berechneten Menge von 2,2 g KBr. Auch nach längerem Kochen der alkoholischen Mischung vergrößerte sich die Menge des Bromkaliums nicht wesentlich, und nach tagelangem Erhitzen am Rückflußkühler bestand das Reaktionsprodukt aus halogenhaltigen, nicht krystallisierenden Harzmassen.

In Eisessiglösung ist infolge Erhöhung der Reaktionstemperatur die Umsetzung des Tetrabromids mit dem Kaliumacetat eine schnellere: 5,54 g Tetrabromid und 4,0 g Kaliumacetat durften mit 50 ccm Eisessig nur 20 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt werden, um das bei 97—98° schmelzende Dibromid zu geben. Andernfalls entstanden auch hier nicht krystallisierende, halogenhaltige zähflüssige Öle.

Die *Einwirkung von Pyridin auf das Tetrabromid* des Dibenzalacetons führt zu dem gleichen Dibenzaldibromaceton. Das Tetrabromid wurde mit etwa der zehnfachen Menge kalten Pyridins unter öfterem Umschwenken 3 bis 4 Tage in Berührung gelassen, wobei sich bromwasserstoffsäures Pyridin ausscheidet. Beim Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, der in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht wurde. Das Di-

¹⁾ Vorländer und Nolte, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3199 (1913).

bromid schied sich nach dem Filtrieren in großen, gelblichweißen Prismen ab; Schmelzp. 97° .

0,1605 g gaben 0,1541 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{12}OBr_2$	Gef.
Br	40,8	40,9

Die *Einwirkung von Natriumacetat auf das Dibromid und das Tetrabromid des Dibenzalmonobromacetons* ergibt gleichfalls Dibenzaldibromaceton.

Kocht man das *Tribromid* mit seinem halben Gewicht wasserfreien *Natriumacetats* in alkoholischer Lösung etwa eine Stunde unter Rückfluß, so wird 1 Mol. Bromwasserstoff abgespalten (Bestimmung durch Titration) und das Reaktionsprodukt (Ausbeute 1,1 g aus 2 g angewendeten Tribromids) zeigt im Aussehen, Krystallform, Löslichkeit keinen Unterschied von dem aus Dibenzalacetontetrabromid dargestellten α, α' -Dibromdibenzalaceton; Schmelzpunkt $97-97,5^{\circ}$.

0,1426 g gaben 0,1369 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{12}OBr_2$	Gef.
Br	40,8	40,9

Dasselbe Dibromid habe ich erhalten durch Umsetzung des *Pentabromids* mit seinem halben Gewicht wasserfreien *Natriumacetats* in kochender alkoholischer Lösung; Schmelzp. 97° .

Reduktion des Dibenzaldibromacetons mit Jodwasserstoff.

5 g Dibromid, 6 g amorpher Phosphor und 30 ccm Jodwasserstoffsäure (Spez. Gew. = 1,7) wurden 6 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man verdünnt die erkaltete klare Flüssigkeit mit Wasser und destilliert sie zusammen mit dem ungelöst gebliebenen phosphorhaltigen Rückstand im Wasserdampfstrom. In der Vorlage scheiden sich, besonders beim Einstellen in Eis, weiße krystallinische Flocken ab in einer Ausbeute von 1,8 g. Der Schmelzpunkt steigt beim Umkrystallisieren des Produkts aus Alkohol-Aceton-Wasser auf 46° . Aussehen, Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeit zeigen vollstän-

dige Übereinstimmung mit einem aus Diphenylcyclopentenolon dargestellten Präparat von Diphenylcyclopentan¹⁾

Der Kohlenwasserstoff ist beständig gegen Permanganat und enthält kein Halogen. Das nicht bromierte *Dibenzalaceton* selbst gab bei der *Reduktion mit Jodwasserstoff* nach Versuchen von G. Metge²⁾ kein Diphenylcyclopentan; nach 7stündigem Kochen von 5 g Dibenzalaceton mit 5 g rotem Phosphor und 25 ccm Jodwasserstoffsäure (Spez. Gew. 1,7) entstand ein harzartiges Reaktionsgemisch, aus dem sich durch Vakuumdestillation oder durch Wasserdampfdestillation ein bei 172° schmelzender, gut krystallisierender Körper in geringer Menge isolieren ließ.

Oxydation des Dibenzaldibromacetons mit Kaliumpermanganat.

Entscheidend für die *nicht* ringförmige Konstitution des Dibromids ist das Verhalten bei der Oxydation. Die Lösung von 3,9 g Dibromid (= 1 Mol.) in einem halben Liter über KMnO_4 destilliertem und getrocknetem Aceton wurde unter Eiskühlung innerhalb 1½ Stunden mit einer Lösung von 4,3 g Kaliumpermanganat (entsprechend 2 Mol. Sauerstoff) in 250 ccm Aceton tropfenweise versetzt.³⁾ Das Permanganat wirkt sofort ein, und erst nach Zugabe der angegebenen Menge bleibt die Rotfärbung einige Minuten bestehen. Das Mangansuperoxyd wird abgesaugt, mehrmals mit frischem Aceton nachgewaschen und die Acetonlösung auf dem Wasserbade destilliert.

¹⁾ Japp u. Lander, Journ. Chem. Soc. 71, 128 (1897); v. Liebig, diese Annalen 405, 207, (1914).

²⁾ Dissert. Halle 1904.

³⁾ F. Sachs, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 501 (1901).

I. Die Acetonlösung hinterläßt ein gelbes Öl, welches in der Hauptmenge aus *Benzaldehyd* besteht. Nach dem Schütteln mit verdünnter Sodalösung, die etwas Benzoesäure aufnimmt, wurde der *Benzaldehyd* mit Wasserdampf abgeblasen und nach der von Vorländer und Hobohm¹⁾ angegebenen Methode als Dibenzalcylopentanon (Schmelzpunkt 188°) identifiziert.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige, geringe Anteil war unlöslich in Sodalösung, halogenhaltig und gab mit konz. Schwefelsäure die charakteristische lichtbraune Färbung des unveränderten Dibromids.

II. Der Mangansuperoxydrückstand wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht, und das Filtrat nach dem Einengen und Übersättigen mit verdünnter Salzsäure ausgeäthert. Die vom Äther aufgenommene Säure (1,4 g) erwies sich als verunreinigte, etwas halogenhaltige *Benzoessäure*. Aus der salzsauren Flüssigkeit ließ sich nach Zusatz von Natriumacetat mit Chlorcalcium die *Oxalsäure* ausfällen. Die Hauptmenge des Broms befand sich in dem wäßrigen Auszug des Mangansuperoxyds als Alkalibromid.

*Anlagerung von 1 Mol. Brom an Dibenzaldibromaceton;
Tetrabromid.*

Eine Lösung von 2,4 g Dibromid (Schmelzp. 97°) in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde ohne Kühlung mit 0,98 g Brom (= 1 Mol.) in 5 prozentiger Chlorkohlenstofflösung vermischt. Die Addition ist nach 3 tägigem Stehen in diffusem Licht beendet, ohne daß Bromwasserstoff sichtbar wird. Gleichzeitig haben sich am Boden des Gefäßes große harte prismatische Tafeln des Tetrabromids abgeschieden. Nach dem Abdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs im Exsiccator über Paraffin gewinnt man eine weitere Menge des Tetrabromids, im ganzen 2,6 g, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Äthylalkohol, in dem es in der Kälte schwer löslich ist,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1840 (1896).

bei 184° unter Zersetzung schmilzt; bei etwa 145° beginnt das Bromid sich gelb zu färben.

- I. 0,1357 g gaben 0,1849 CO₂ und 0,0304 H₂O
 0,1582 g „ 0,2158 AgBr.
 II. 0,1341 g „ 0,1832 CO₂ und 0,0295 H₂O.
 0,1232 g „ 0,1682 AgBr.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₂ OBr ₄	Gef.	
		I	II
C	37,0	37,2	37,3
H	2,2	2,5	2,5
Br	57,7	58,0	58,1

Das aus Alkohol in weißen, langgestreckten rechteckigen Tafeln krystallisierende Tetrabromid ist leicht löslich in Benzol, Aceton, sehr leicht löslich in Essigester, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; weniger löslich in Eisessig und Amylalkohol, fast unlöslich in Petroläther. Konz. Schwefelsäure gibt keine Färbung. Bei den Versuchen, dem Tetrabromid mit Natriumacetat oder mit Pyridin Bromwasserstoff zu entziehen, entstanden ölige Produkte.

Weder durch Behandlung mit überschüssigem Brom noch mit Phosphorpentabromid läßt sich mehr als 1 Mol. Brom an das Dibenzaldibromaceton anlagern. Auch das Dibenzalacetontetrabromid ist gegen Phosphorpentabromid sehr widerstandsfähig.

*Dibenzalacetontetrachlorid.*¹⁾

Leitet man in die Suspension des Ketons in der 5fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff trocknes Chlor ein, so tritt zunächst Lösung ein, und bei weiterem Einleiten von Chlor unter Eiskühlung scheidet sich das Tetrachlorid als weißer Krystallbrei aus. Das Tetrachlorid wird nach dem Absaugen und Aufstreichen auf Ton am besten aus Eisessig umkrystallisiert; feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln; Schmelzp. 138—139°. Gef. Cl 37,7 Proz.; ber. für C₁₇H₁₄OCl₄ 37,8 Proz.

¹⁾ Gustav Meyer, Dissert. Halle a. S. 1908.

Das Tetrachlorid ist löslich in Alkohol, leichter löslich in Benzol. Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung entsprach dem für das Tetrachlorid berechneten Wert.

Dibenzal- α, α' -dichloraceton;

Aus 3,75 g Tetrachlorid und 3,3 g wasserfreiem Natriumacetat wurden in alkoholischer Lösung genau nach dem bei der Darstellung des Dibromdibenzalacetons angegebenen Verfahren 1,8 g analysenreines Dichlorid erhalten, das bei 111—112° schmilzt.

- I. 0,1182 g gaben 0,2924 CO_2 und 0,0448 H_2O .
 II. 0,1284 g „ 0,3179 CO_2 „ 0,0482 H_2O .
 0,1307 g „ nach Carius 0,1228 AgCl.

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{OCl}_2$	I	II
C	67,3	67,4	67,5
H	4,0	4,2	4,2
Cl	23,4	—	23,2

Das α, α' -Dichlordibenzalaceton ist in kaltem Alkohol schwer, in warmem Alkohol leichter löslich und krystallisiert daraus in weißen, glänzenden, großen Tafeln.

Konz. Schwefelsäure gibt eine hellrote Färbung.

Versuche mit Dianisalaceton und mit Dibenzalcylopentanon.

Dianisal- α, α' -dibromaceton,

wurde aus Dianisalacetontetrabromid und Natriumacetat in Lösung von Alkohol oder von Eisessig, auch durch Einwirkung von Pyridin erhalten; Schmelzp. 101°.

- 0,1218 g gaben 0,2230 CO_2 und 0,0385 H_2O .
 0,1437 g „ nach Carius 0,1202 AgBr.
 0,1509 g „ „ „ 0,1255 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Br}_2$	Gef.	
C	50,4	49,9	
H	3,6	3,5	
Br	35,4	35,6	35,4

Das Dibromid hinterbleibt beim Abdunsten der ätherischen Lösung zunächst als Öl und erstarrt erst nach langem Stehen im Exsiccator und nach dem Verreiben mit Methylalkohol. Aus diesem Lösungsmittel scheidet es sich in vierseitigen monoklinen Prismen ab, welche stärker gelb gefärbt erscheinen als die der entsprechenden bromierten Dibenzalverbindung.

Abspaltung von Brom aus Dibenzalcylopentanontetrabromid.

Während bei Anwendung von 4 Mol. *Natriumacetat* und etwa 2stündigem Kochen der *alkoholischen* Suspension fast $\frac{2}{3}$ des Tetrabromids unangegriffen bleiben, wird dieses nach 12stündigem Erhitzen am Rückflußkühler mit dem 3fachen der berechneten Menge essigsaurem Natrium seines gesamten Broms ohne Bromwasserstoffabspaltung beraubt und geht in *Dibenzalcylopentanon* über; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmelzp. 187° .

I. 0,1278 g gaben 0,4099 CO_2 und 0,0665 H_2O .

II. 0,1038 g „ 0,3338 CO_2 „ 0,0573 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$	Gef.	
		I	II
C	87,6	87,5	87,7
H	6,2	6,0	6,2

Auch mit *Pyridin* oder mit *überschüssiger alkoholischer Natriumalkoholatlösung* wird aus dem Tetrabromid *Dibenzalcylopentanon* erhalten.

I. 0,1770 g gaben 0,5690 CO_2 und 0,0965 H_2O .

II. 0,1256 g „ 0,4034 CO_2 und 0,0689 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$	Gef.	
		I	II
C	87,6	87,62	87,58
H	6,2	6,11	6,15

Bei Anwendung von *Kaliumacetat* und *Eisessig* wurde in geringer Menge ein in Alkohol lösliches, in weißen, feinen Nadeln krystallisierendes Bromid isoliert (Schmelzpunkt $173\text{--}174^{\circ}$ unter Zersetzung), das mit konz.

Schwefelsäure zunächst eine gelbe, dann dunkelgrün gefärbte Lösung gibt.

Dagegen verläuft die Reaktion des Tetrabromids mit der berechneten Menge Natriumalkoholat oder mit Kaliumhydroxyd (2 Mol.) in verdünnter alkoholischer Lösung nach Versuchen von A. Pritzsche unter Bildung eines in langen gelben Nadeln krystallisierenden, bei 145° schmelzenden *Tribromids*¹⁾; ein großer Teil des Tetrabromids verharzt, ein anderer Teil desselben bleibt unverändert.

Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Kautschuks und verwandter Verbindungen;

von C. Harries.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 14. Juli 1914.)

Wenn man die Geschichte der zahlreichen Konstitutionsaufklärungen der in der Natur vorkommenden Verbindungen verfolgt, so wird man finden, daß kaum eines der gestellten Probleme gleich im Anfang vollständig gelöst worden ist, man denke an den Campher, das Pinen, das Tropin, sogar die einfachen Terpenkörper wie Limonen und ähnliche haben verschiedene Formulierungen durchmachen müssen. In verhältnismäßig wenigen Fällen sind es bereits die ersten Bearbeiter gewesen, welche eine Konstitution fanden, die der späteren Forschung endgültig standgehalten hat.

Es bedarf daher bei der Schwierigkeit der Er-

¹⁾ Vgl. F. Korn, Dissert. Halle 1911.