Über die Bindungsart der Halogenatome bei den Ketohalogeniden ungesättigter Ketone;

von *F. Straus*.

[Zweite Abhandlung.¹⁾]

(Siebente Mitteilung über Dibenzalaceton und
Triphenylmethan.)²⁾

[Mitteilung

aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.]

(Eingelaufen am 13. Mai 1910.)

Die erste Abhandlung, die sich mit dieser Frage beschäftigt, hat zu ihrer Beantwortung Ketohalogenide mit ungleichartigen Halogenatomen — Chlorobromide —

herangezogen. Sie ist zu dem Schluß gelangt, daß sich das Verhalten dieser Verbindungen bei ihren Umsetzungen am ungezwungensten durch die Annahme erklären läßt, daß in ihnen feste Lösungen valenzisomerer Formen vorliegen; in der einen (I) ist das Chlor-, in der anderen, überwiegenden (II) das Bromatom ionogen gebunden.

Daraus mußte weiterhin gefolgert werden, daß dann die auf den beiden möglichen Wegen dargestellten Chlorobromide

¹⁾ Erste Mitteilung, diese Annalen **370**, 315 (1909).

²⁾ Sechste Mitteilung, diese Annalen **374**, 40 (1910).

³⁾ R_1 = Cinnamenyl, R_2 = Phenyl oder Cinnamenyl bzw. Substitutionsprodukte dieser Reste, vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1806 (1909).

identisch sein müssen. Da in allen Derivaten, die sich von den Ketochloriden durch Ersatz des einen Chloratoms gegen andere Reste wie Hydroxyl, Methoxyl, Wasserstoff ableiten, die Reaktionsfähigkeit nicht auf das zweite Halogenatom übergeht, sondern an die substituierende Gruppe gebunden bleibt, war in dieser notwendigen Folgerung die theoretische Vorstellung der experimentellen Prüfung zugänglich.

Die Versuche sind bei den Derivaten des *p,p*-Dimethoxybenzalacetophenons

durchgeführt worden, dessen Ketohalogenide — Dichlorid, Dibromid und Chlorobromide — in den folgenden Abhandlungen beschrieben sind. Für die Auswahl gerade dieses Ketons war bestimmend: es mußten einmal sämtliche Derivate in reinem Zustand erhältlich sein, die als Zwischenprodukte der skizzierten Reaktionen in Frage kommen; dann aber mußten die Ketohaloide hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Komplexbildung gewisse Bedingungen erfüllen, um die Anwendung der einzigen, bisher für Ketodibromide gefundenen Darstellungsmethode zu ermöglichen. Die einzelnen untersuchten Verbindungen haben dann weiterhin einige unerwartete neue, für das ganze Gebiet wichtige Ergänzungen früherer Arbeiten gebracht.

Dahin gehört die *Bildung intensiv gefärbter Perbromide und Perjodide*, die bisher nur bei Triphenylmethylhaloiden beobachtet worden sind, wodurch der Parallelismus im Verhalten beider Körperklassen eine neue Stütze erhält.

Dem früher beschriebenen doppelten Austausch zwischen den Halogenatomen der Ketohaloide und Halogenwasserstoffsäuren schließt sich jetzt die analoge Reaktion mit den freien Halogenen an und ermöglicht die folgenden Umsetzungen:

Sie verlaufen ebenso rasch und glatt, anscheinend auch nach ähnlichen Gesetzen und nötigen zu den gleichen Folgerungen bezüglich der besonderen Bindung der Halogenatome. Schließlich scheint bemerkenswert und ebenfalls auf die Sonderstellung der Ketohaloide hinweisend, daß entgegen der allgemeinen Erfahrung die Bromide *niedriger* schmelzen wie die zugehörigen Chloride.

Identität der Chlorobromide.

Die beiden für die Darstellung eines Chlorobromids in Frage kommenden Wege haben zu *identischen* Produkten geführt, identisch vor allem in dem quantitativen Verhältnis, mit dem sich Chlor und Brom in das bei der Umsetzung mit hydroxylhaltigen Agentien austretende Äquivalent Halogenwasserstoff teilen. Es tritt auch in diesem Fall vorwiegend Bromwasserstoff aus; da in dem Bromcarbinol (Gleichung I) das Brom nicht reaktionsfähig ist, so muß also der Ersatz von Hydroxyl durch Chlor von einem Bindungswechsel begleitet sein.

Vergleicht man jedoch die zahlenmäßig gefundenen Werte mit denen der bisher daraufhin untersuchten Chlorobromide, so zeigen sich erhebliche Unterschiede; das Chlor beteiligt sich bis zu etwa 20 Proz. der vorhandenen Menge an der Umsetzung, gegenüber 2 und 5 Proz. in früheren Fällen. Daraus folgt einmal, daß die wegen der Geringfügigkeit der beobachteten Differenzen bisher offen gelassene Frage, ob das zahlenmäßige Verhältnis als eine konstitutive Konstante anzusehen ist, bejaht werden muß. Damit wird weiterhin die Möglichkeit genommen, die gleichzeitige Beteiligung beider Halogene auf ihre ein für allemal gegebene verschiedene Reaktionsenergie zurückzuführen. Es bleibt als einzige Erklärung

verschiedene Art ihrer Bindung und verschiedene Gleichgewichte der valenzisomeren Formen im einzelnen Fall.

Dagegen scheint, ebenfalls in Übereinstimmung mit früheren Ausführungen, mit diesem Verhältnis die *Beständigkeit der Chlorcarbinole und ihrer Methyläther* in dem Sinne verknüpft zu sein, daß sie um so eher zu einer Spaltung in Keton neigen, je mehr beide Halogene sich gleichartig verhalten. Jedenfalls geht sie nicht parallel der chemischen Reaktionsfähigkeit der Halogenatome, noch auch ihrer Fähigkeit zur Komplexbildung, die bisher als Maß für ihre ionogene Tendenz betrachtet worden ist. Beide Formen sind überaus beständig bei dem wenig reaktionsfähigen para-dichlorsubstituierten Benzalaceton, bei dessen Chlorobromid auch die Beteiligung beider Halogenatome an den Umsetzungen die größte Ungleichheit aufweist. Genau umgekehrt bei dem entsprechenden methoxylsubstituierten Keton; speziell Chlor- und Brommethyläther stehen hier eben an der Grenze der Existenzfähigkeit und gehen spontan in Keton über, indem mit großer Wahrscheinlichkeit eine Oxoniumverbindung des Ketons diesen Übergang vermittelt:

Gleichgewicht der drei Ketohalogenide in Lösung.

Eine neu aufgefundene Reaktion, deren Beobachtung erst mit der Darstellung eines Ketodibromids ermöglicht worden ist, kompliziert das Verhalten der Chlorobromide noch weiter. *Ketodichlorid und -dibromid bleiben in Lösung nicht unverändert nebeneinander bestehen.* Prüft man Lösungen molekularer Mengen beider Substanzen auf ihr Verhalten bei der Umsetzung mit Methylalkohol, so verhalten sie sich nur anfangs wie ein Gemenge, d. h. lassen genau molekulare Mengen Chlor- und Bromwasserstoff austreten.

Sehr rasch wächst die Menge des labilen Broms auf Kosten des Chlors und die Reaktion kommt bei einem Zustand zum Stillstand, der *annähernd* der Konstanten für das reine Chlorobromid entspricht; die Bestimmungen geben um ein geringes zu wenig labiles Brom und entsprechend mehr Chlor. Diese Differenz fand eine überraschende Erklärung durch die Beobachtung, daß die Konstante des Chlorobromids nur gilt, wenn seine Lösungen, wie das bisher immer geschah, *sofort* umgesetzt werden, daß sie aber bei längerem Stehen der Lösung auf genau den gleichen Wert zurückgeht, auf den sich als Endwert auch das molekulare Gemenge einstellt. Das heißt aber: *Das Chlorobromid zerfällt in Lösung zum kleinen Teil in molekulare Mengen Dichlorid und Dibromid, und sämtliche drei Ketohalogenide sind in Lösung durch ein Gleichgewicht verknüpft.*

Schließlich bestätigt das Experiment auch die letzte Folgerung, die danach aus der bisherigen Darstellungsmethode für die Chlorobromide mit Notwendigkeit gezogen werden muß: solche im Gleichgewicht befindlichen Lösungen geben beim Eindampfen einen Körper mit allen Eigenschaften des Chlorobromids, der, gereinigt, zunächst ebenfalls die normale Verteilung der Halogene zeigt und ebenfalls nach längerem Stehen seiner Lösung auf das Gleichgewicht zurückgeht.

Bei diesen Reaktionen treten gefärbte Zwischenprodukte nicht auf. Es liegt daher nahe, alle diese Umsetzungen auf die Spaltung in farblose Ionen zurück-

zuführen, wie sie kürzlich Hantzsch¹⁾ für gewisse Lösungen des Triphenylbrommethans nachgewiesen hat; dem Chlorobromid ist die Fähigkeit zuzuschreiben, vorwiegend Brom-, aber auch Chlorionen zu bilden; dabei muß angenommen werden, daß der Betrag dieser Spaltung in organischen Lösungsmitteln nur sehr gering ist.

Dieses Ionengleichgewicht geht dann in folgendes kompliziertere über:

Nicht mit gleicher Sicherheit wie über die Verhältnisse in der Lösung, läßt sich über den *Zustand des festen Chlorobromids* aussagen. Es wäre denkbar, daß auch in krystallisiertem Zustand, in Form einer festen Lösung, ein Gleichgewicht der drei Ketohalogenide besteht, so daß die bei sofortiger Umsetzung der Lösung gefundene Konstante bereits diesem Gleichgewicht entspräche; über das Verhalten des Chlorobromids selbst könnte dann überhaupt nichts ausgesagt werden. Diese Annahme erscheint jedoch wenig wahrscheinlich, besonders wenn man berücksichtigt, daß in der Schmelze sich, und zwar momentan, das Endgleichgewicht der Lösung einstellt. Es liegt daher näher, Dissoziation erst in Lösung bzw. im Schmelzfluß anzunehmen und in der krystallisierten Substanz das reine Chlorobromid zu sehen.

Die früher beobachtete Bildung von Ketodibromid aus den Chlorobromiden mit Bromwasserstoff und die oben erwähnte analoge Reaktion mit freiem Brom muß jetzt etwas anders gedeutet werden, wie dies früher ge-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 338 (1910).

schah. Sie ist nicht nur abhängig von dem Verhältnis valenzisomerer Formen, sondern es wird auch Bildung von Dibromid, durch weiteren Zerfall von Chlorobromid, in dem Maße stattfinden, als das im Gleichgewicht vorhandene Dichlorid, wie dies nachgewiesen ist, von Bromwasserstoff bzw. Brom in Chlorobromid übergeführt wird. Es wird für diese Reaktion auch die Geschwindigkeit von Einfluß sein, mit dem das Gleichgewicht zwischen den drei Ketohalogeniden sich einstellt. Es ist anzunehmen, daß diese, wie das Verhältnis der valenzisomeren Formen selbst, bei den einzelnen Ketonen verschieden sein und ebenfalls eine konstitutive Konstante darstellen wird. Die Vermutung soll an den Derivaten des Dibenzalacetons geprüft werden.

**1. Über das Ketochlorid
des p,p-Dimethoxybenzalacetophenons;
von F. Straus und J. B. Krier.**

Das noch unbekannte *Keton* entsteht aus Acetylanisol¹⁾ und Anisaldehyd.

Die Kondensation gelingt, anders wie bei den entsprechenden chloresubstituierten Verbindungen²⁾, nur mit Natriumäthylat und verläuft nach der üblichen Methode, in verdünnt alkoholischer Lösung, sehr wenig glatt.

Das Keton ist ein schön krystallisierender, gelber Körper. Durch die beiden Methoxylgruppen in Parastellung ist die nicht sehr große Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe im Benzalacetophenon sehr gesteigert;

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1129 (1889) und Compt. rend. 133, 742 (1901). Über seine verbesserte Darstellung vgl. d. exp. Teil dieser Arbeit.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1812 (1909).

so ist z. B. eine tiefgelb gefärbte Verbindung mit einem Molekül Quecksilberchlorid sehr viel beständiger wie ein ähnliches Additionsprodukt des Dibenzalacetons.¹⁾ Die Lösung des Sulfats in überschüssiger Schwefelsäure ist rotgelb und zeigt die übliche Farbvertiefung der methoxylierten Verbindungen gegenüber den Salzen der Ketone selbst und ihrer Halogensubstitutionsprodukte.

Das Keton addiert leicht und glatt ein Molekül Brom; die Reaktion ist als Vergleich zu dem Verhalten des Ketodichlorids untersucht worden; das farblose *Dibromid* selbst bietet nur insofern einiges Interesse, als sich eines seiner Bromatome überraschend leicht gegen Methoxyl austauschen läßt:

Die von Werner²⁾ in ihrer allgemeinen Bedeutung erkannte Reaktion hängt mit der α -Stellung zu einem methoxylsubstituierten Benzolkern zusammen.

Darstellung des Ketochlorids.

Die bisher erkannten Zusammenhänge zwischen der Konstitution eines Ketons und dem Verhalten seines Ketochlorids lassen für das neue Ketochlorid und seine Derivate große Ähnlichkeit mit den Abkömmlingen des Dianisalacetons³⁾ erwarten, mit der Einschränkung, daß durch den Ersatz des Cinnamylrestes durch Phenyl die Reaktionsfähigkeit des einen Halogenatoms und die damit zusammenhängenden Eigenschaften eine Abschwächung erfahren werden.⁴⁾ Tatsächlich ist damit das allgemeine Verhalten des neuen Chlorids charakterisiert; es wird

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3284 (1904).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 27 (1906).

³⁾ Diese Annalen **374**, 40 (1910).

⁴⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1805 (1909).

daher im folgenden öfters auf diese Parallele zurückzugreifen sein.

Schon bei der Chlorierung selbst verhalten sich beide Ketone derart ähnlich, daß fast auf die früher gegebene Beschreibung verwiesen werden könnte: sie erfolgt sehr leicht, sogar unter Selbsterwärmung; das Chlorid ist von dem gleichzeitig entstehenden Phosphoroxychlorid, mit dem es eine Doppelverbindung eingeht, nicht zu trennen und muß daher zunächst als Komplex mit einem zweiten Molekül Pentachlorid isoliert werden. Dieser, ein prachtvoller, in großen, stahlblauen Krystallen anschließender Körper, gleicht in seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten der entsprechenden Dianisalacetonverbindung bis auf das Molekül Krystallbenzol, das er bindet, und bis auf die Möglichkeit seiner Darstellung ohne fest gebundenes Lösungsmittel in Schwefelkohlenstofflösung.

Auch seine *Umwandlung in das Ketochlorid* führt im Prinzip über die gleichen Stufen:

Für die experimentelle Durchführung der Reaktionen macht sich zum erstenmal das Fehlen der zweiten Äthylenbindung günstig bemerkbar: das Carbinol ist weniger empfindlich, so daß die Umsetzung mit Salzsäure unter weniger subtilen Bedingungen durchgeführt werden kann, und das Ketochlorid bildet zwar noch ein Hydrochlorid, gibt aber dieses zweite Molekül Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum quantitativ ab. Damit kommen die Hauptschwierigkeiten in Wegfall, welche seinerzeit die Darstellung des Dianisalchlorids derart kompliziert haben.

Komplexverbindungen des Ketochlorids.

Das neue *Ketochlorid* ist ein schön krystallisierender, schneeweißer Körper und durch eine sehr ausgeprägte

Fähigkeit zur Bildung von Komplexverbindungen ausgezeichnet, mit der er sogar z. B. die Ketochloride des Dibenzalacetons und Dicinnamylidenacetons weit übertrifft. Der Einfluß der Methoxylgruppen fällt hier im Vergleich mit der Reaktionsträgheit der Abkömmlinge des p,p-Dichlorbenzalacetophenons besonders auf. Es konnten fast sämtliche Komplexe — z. B. mit *Quecksilberchlorid*, *Phosphorpentachlorid*, *Salzsäure*, einer Reihe *Säurechloride*, wie Thionylchlorid, Acetylchlorid, Phosphoroxychlorid u. a. — isoliert werden, die das Dianisalacetonchlorid zu bilden vermag; soweit sie analysiert wurden, sind sie auch gleich zusammengesetzt. Es sind prachtvolle, stahlblau bis grün gefärbte, teilweise schön krystallisierende und bei Feuchtigkeitsausschluß haltbare Körper.

Immerhin zeigen sich doch auch charakteristische Unterschiede, vor allem in der Beständigkeit, die wieder in gleicher Richtung liegen. Der soviel leichtere Zerfall des *Hydrochlorids* $C_{17}H_{16}O_2Cl_2 \cdot HCl$, der sich auch in der weitgehenden Dissoziation mit Lösungsmitteln zeigt, ist bereits erwähnt worden. Ein gefärbtes *Additionsprodukt mit Schwefeldioxyd* ist überhaupt nicht zu isolieren und nur in flüssigem Schwefeldioxyd selbst beständig.

Konz. Schwefelsäure verwandelt das Chlorid in das *Sulfat*, das sich in überschüssiger Säure zu einer prachtvoll gefärbten Flüssigkeit löst; sie ist prächtig rotviolett und zeigt blauen Dichroismus, der mit zunehmender Verdünnung den Farbton immer mehr beherrscht. Hinreichend verdünnte Lösungen zeigen einen scharf begrenzten Absorptionsstreifen; seine Lage im Spektrum ist, gegenüber den chlosubstituierten Derivaten des Benzalacetophenons, stark nach dem roten Ende verschoben; er fällt fast mit dem des Dibenzalacetonketochlorids¹⁾ zusammen. Das sehr leicht lösliche Sulfat ist

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2173 (1909).

nicht in festem Zustand rein dargestellt worden; es kann daher nichts darüber ausgesagt werden, ob es noch weitere Moleküle Schwefelsäure fest gebunden enthält. Die Farbreaktion ist für alle Abkömmlinge des Keto-chlorids, Komplexverbindungen wie die später zu besprechenden Umsetzungsprodukte mit Wasser, Methylalkohol usw. das charakteristische Erkennungsmittel, da das Sulfat aus diesen allen entsteht.

Auch *konz. wäßrige Säuren* vermögen das Chlorid mit violetter Farbe zu lösen, wenn auch diese Lösungen, wie sich vor allem bei der optischen Untersuchung herausstellte, sich relativ rasch verändern; aus der Lösung in konz. Salpetersäure fällt ein schwer lösliches Nitrat in prachtvollen grünen Nadeln.

Endlich wird das Chlorid auch von einer Reihe Solventien gefärbt aufgenommen, mit denen Additionsprodukte nicht erhältlich sind, wo also angenommen werden muß, daß diese sich nur bei großer Konzentration der einen Komponente, also wenn sie direkt als Lösungsmittel dient, bilden. Dahin gehören z. B. Schwefeldioxyd, Acetylchlorid und eine Reihe organischer Nitrile. Der Farbton solcher Lösungen ist, je nach der Konzentration des vorhandenen Komplexes, stets rot- bis blauviolett.

Den *Halogenen* gegenüber ist das Verhalten des Chlorids kompliziert, da Chlor, Brom und Jod in verschiedener Weise reagieren. *Jod* fällt als schön krystallisiertes, gefärbtes Perjodid der Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_2Cl_2 \cdot J_4$, das selbst im Vakuum haltbar ist, mit organischen Lösungsmitteln jedoch geringe Dissoziation in die Komponenten erleidet. Auch *Brom* reagiert mit den Halogenatomen des Chlorids; nur gehört das entstehende Perbromid nicht mehr zu dem Chlorid selbst, sondern enthält in der Hauptsache das Perbromid des zugehörigen Chlorobromids, dem geringe Mengen Perbromid des Ketodibromids beigemischt sind.¹⁾ Danach

¹⁾ Vgl. die folgenden Abhandlungen.

findet ein doppelter Austausch der Halogene statt, der der früher beobachteten Umsetzung mit Halogenwasserstoffsäuren völlig analog ist.¹⁾

Die Reaktionen sind bei obiger Formulierung als vollständig in einem Sinne verlaufend angenommen, doch dürfte es sich in Wirklichkeit ebenfalls um Gleichgewichte handeln. Die Bildung des Chlorobromids läßt sich von der Bildung des Perbromids nicht trennen; es ist nicht möglich, durch Verwendung von nur einem Molekül Brom freies Chlorobromid darzustellen.

Chlor reagiert schließlich mit der Äthylenbindung des Ketchlorids. Das farblose, ölige Additionsprodukt,

hat nicht weiter gereinigt werden können; sein Verhalten, vor allem das Fehlen der typischen Chloridreaktionen und ihr Wiederauftreten nach der Behandlung mit reduzierenden Mitteln lassen an seiner Natur keinen Zweifel. Dem ihm am nächsten stehenden Abkömmling des Dianisalacetons²⁾ gleicht es auch darin, daß es eine sehr rasch umschlagende Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure gibt. Wir haben daher versucht, ob es ebenfalls bei der Einwirkung überschüssigen Pentachlorids auf das Keton erhalten werden kann. Tatsächlich nimmt dabei, wenn auch viel langsamer, die Menge der isolierbaren Pentachloriddoppelverbindung des Ketchlorids immer mehr ab zugunsten eines Öles, das, soweit die Eigenschaften eine exakte Identifizierung zulassen, das gleiche Dichloradditionsprodukt darstellt.

¹⁾ Diese Annalen **370**, 325 (1909).

²⁾ Diese Annalen **374**, 45 (1910).

Über Perhaloidbildung bei Ketohalogeniden ungesättigter Ketone.

Mit den beschriebenen Perhaloiden, zu denen in den folgenden Abhandlungen noch ähnliche Abkömmlinge aus Ketodibromid und -chlorobromid hinzukommen, ist die letzte fehlende Klasse von Komplexverbindungen auch bei den Ketohalogeniden aufgefunden worden, die bei Ammoniumsalzen und Triphenylhalogenmethanen beobachtet worden sind.¹⁾ Die bisher untersuchten Ketone waren dazu nicht geeignet. Sieht man von dem doppelten Austausch ab, so bilden diejenigen Halogene Perhaloide, die sich an die vorhandene Doppelbindung nicht mehr zu addieren vermögen. Es werden allgemein Perhaloide nur bei solchen Ketohalogeniden erhalten werden können, deren Halogenatom einmal überhaupt ausgeprägte Neigung zur Komplexbildung zeigt, und die ferner keine reaktionsfähige Doppelbindung mehr besitzen. Für die Ketone der Dibenzalacetonreihe ist diese letzte Bedingung nicht erfüllt, da die eine Doppelbindung in ihrem Additionsvermögen nicht beschränkt ist; sie werden also zunächst mit dieser Halogen aufnehmen. In dem entstehenden Additionsprodukt z. B.

ist aber, selbst wenn es, wie beim Dianisalaceton, überhaupt noch Ketochloridreaktionen zeigt, die ionogene Bindung des Halogens nicht mehr derart ausgeprägt, wie es für die Bildung von Komplexen wie Perhaloide notwendig ist. Von dem Ketochlorid des Dianisalacetons wäre danach vielleicht ein Perjodid existenzfähig.

Über Halogenaddition an Ketohalogenide ungesättigter Ketone.

Die beobachtete glatte Addition von Chlor an die Doppelbindung des Ketochlorids schränkt einen von

¹⁾ Perhaloidbildung bei Chloriden ist erst ganz kürzlich von Gomberg bei Phenylxanthenolabkömmlingen aufgefunden worden. Vgl. diese Annalen **370**, 162 (1910).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2990 (1906).

Straus und Ackermann¹⁾ verallgemeinerten Schluß wesentlich ein. Nachdem das Ketochlorid des Dibenzalacetons auch mit Chlor nur ein Dichlorid geliefert hatte, ist auch in anderen Fällen ohne weiteres das beobachtete Verhalten des Broms für die übrigen Halogene verallgemeinert und den Derivaten des Benzalacetophenons z. B. jedes Additionsvermögen abgesprochen worden. Wir haben jetzt auch das Verhalten des p,p-Dichlorbenzalacetophenonketochlorids erneut geprüft und Addition von Chlor unter Bildung eines Dichlorids

wenn auch sehr viel schwieriger, erreichen können. Es kann daher allgemein nur von einer starken Verminderung im Additionsvermögen *einer* Doppelbindung bei den Ketochloriden, besonders im Vergleich mit dem Verhalten der zugehörigen Ketone, gesprochen werden²⁾, die in den einzelnen Fällen verschieden weit gehen kann, sogar bis zum Verschwinden der Aufnahmefähigkeit auch für Chlor.

Das Dichlorid des Dichlorbenzalacetophenondichlorids verhält sich sehr merkwürdig. Versucht man durch Reduktion mit aktiviertem Aluminium in alkalisch-methylalkoholischer Lösung zu Derivaten des Ketochlorids zurückzugelangen³⁾ — in Analogie mit Früherem sollte hierbei der Chlormethyläther entstehen —, so wird das Chlor nicht ohne Ersatz herausgenommen, sondern als Salzsäure abgespalten; gleichzeitig werden die beiden Chloratome des Ketochlorids durch Wasserstoff ersetzt. Für den gebildeten Kohlenwasserstoff kommen die Formeln eines Phenylbenzylacetylen (I) oder Diphenylallens (II) in Betracht.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1806 (1909).

²⁾ Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie beim Tetraphenyläthylen, das nach seinem Verhalten gegenüber Brom überhaupt für unfähig galt, Halogen zu addieren, nach neueren Untersuchungen aber ein Dichlorid zu bilden vermag. Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1533 (1910).

³⁾ Diese *Annalen* **374**, 47 (1910).

Die eingehende Untersuchung steht noch aus. Sollte sich dieser Reaktionsverlauf für die Derivate nicht methoxylsubstituierter Ketochloride allgemein gültig erweisen, so wäre damit unerwartet eine Reihe interessanter ungesättigter Kohlenwasserstoffe zugänglich geworden.

Das Chlorcarbinol und sein Methyläther.

Die Umsetzungen des Ketochlorids mit hydroxylhaltigen Agentien verlaufen nach dem gewöhnlichen Reaktionsschema der Körperklasse, führen also mit Wasser und Methylalkohol zu einem Chlorcarbinol (I) bzw. seinem Methyläther (II).

Wie es die Konstitution des Ketochlorids erwarten läßt¹⁾, verlaufen die Reaktionen sehr rasch.

Die Einwirkung von Wasser ist in wenigen Minuten beendet; die Reaktionsgeschwindigkeit des Dianisalacetoneketochlorids wird jedoch nicht ganz erreicht. Immerhin genügt sie, um statt der umständlicheren Methode mit Silberoxyd eine glatte Darstellung des Carbinols auf diesem Weg zu ermöglichen.

Dieses gleicht in seinen Löslichkeitsverhältnissen und physikalischen Eigenschaften wieder vollständig den früher dargestellten Gliedern der Körperklasse, so daß neben dem chemischen Verhalten auch von einer Reihe äußerer Eigenschaften jetzt als Klassenmerkmale gesprochen werden darf. Nur ist das Carbinol sehr viel unbeständiger, wie die bisher untersuchten, kaum einen Tag haltbar und seine große Empfindlichkeit macht das Arbeiten mit ihm recht unangenehm, zudem es von gebildeten Zersetzungsprodukten infolge seiner Löslichkeitsverhältnisse nicht mehr zu trennen ist. Die auf das

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2168 (1905).

Keton gesetzten Erwartungen haben sich immerhin insofern erfüllt, als das Carbinol, im Gegensatz zu dem des Dianisalacetons, überhaupt hat rein dargestellt werden können. Die Natur der Zersetzungsprodukte ist nicht weiter aufgeklärt worden; vermutlich wird es sich um Produkte einer Wasserabspaltung zwischen den Hydroxylen handeln. Ein spontaner Zerfall in Salzsäure und Keton wurde nicht beobachtet. Übergang in Keton erfolgt nur in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln bei Gegenwart allerdings auch der geringsten Spuren Mineralsäure.

Mit *konz. Schwefelsäure* reagiert die Hydroxylgruppe, so daß unter Wasserabspaltung das gleiche Sulfat wie aus dem Ketochlorid entsteht.

Die völlige Identität beider Lösungen ist, wie in einem früheren Fall¹⁾, auf optischem Weg bewiesen worden. Von dem Ketochlorid kann das Carbinol in Lösung leicht mit Quecksilberchlorid unterschieden werden, da es keine Komplexe mit Metallsalzen gibt. Nur flüssiges Schwefeldioxyd löst mit intensiver Farbe.

Die Isolierung des *Methyläthers* in festem Zustand ist nur mit großen Schwierigkeiten gelungen, da seine Lebensdauer auch bei Einhaltung aller Kautelen nur nach Stunden zählt. Die Verfolgung der Einwirkung von Methylalkohol auf das Ketochlorid ergibt bereits, daß selbst in 1-prozentiger Lösung unter dem Einfluß des in der ersten Stufe der Reaktion ausgetretenen einen Moleküls Halogenwasserstoff die Verseifung des Äthers zu Keton sehr rasch weiterschreitet.

Der feste Methyläther zeigt nun ein sehr eigentümliches Verhalten: einzelne punktförmige Stellen färben sich ohne erkennbaren Grund orange; wenn sie nicht rasch mechanisch abgetrennt werden, setzt von ihnen

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1810 (1905).

aus eine schnell fortschreitende Zersetzung der Substanz ein, die unter Salzsäureabgabe zunächst zerfließt und in kurzer Zeit zu Keton erstarrt. Diese Zersetzungserscheinung ist kaum anders zu deuten, als daß infolge unbekannter katalytischer Einflüsse lokal eine Umlagerung zu einem Oxoniummethylchlorid einsetzt, das mit Spuren Feuchtigkeit sofort zu Keton, Salzsäure und Methylalkohol zerfällt.

Die beiden letzten Zersetzungsprodukte beschleunigen den weiteren Zerfall, Salzsäure, indem es die Umlagerung beschleunigt, Methylalkohol, indem es, analog dem Wasser, mit der Oxoniumverbindung reagiert. Daher vermag Alkali die beginnende Zersetzung aufzuhalten, und Abtrennung der veränderten Stellen die übrige Substanz zu retten.

Eine zweite Form der Zersetzung des hypothetischen Oxoniumchlorids wäre unter Zerfall in Chlormethylen denkbar:

Vielleicht ist es darauf zurückzuführen, daß in der im experimentellen Teil mitgeteilten Tabelle die gefundenen Endwerte für die bei dem Übergang in Keton frei gewordene Salzsäure hinter der Theorie etwas zurückbleiben.

Ähnliche Zersetzungserscheinungen von Chlormethyläthern sind auch früher schon, z. B. bei dem Abkömmling des Dibenzalacetons¹⁾, beobachtet worden; sie benötigen dort aber längere Zeit, so daß die Reaktion nicht das scharfe Bild gibt. Vermutlich liegt in dem Vorgang überhaupt der Schlüssel für die Verseifung der Methyl-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2703 (1907).

äther und damit auch der Carbinole in hydroxylhaltigen Solventien, indem allgemein unter dem katalytischen Einfluß der Säure eine Umlagerung in die Oxoniumform auch bei solchen Methyläthern sehr beschleunigt wird, wo sie als spontane Umwandlung nicht oder nur sehr langsam eintritt.

Die Unbeständigkeit des Chlormethyläthers gerade beim p,p-Dimethoxybenzalacetophenon ist in der Einleitung mit anderen Eigenschaften der Ketohalogenide in Zusammenhang gebracht worden; es sei hier noch darauf hingewiesen, daß das entsprechende Derivat des Dianisalacetons¹⁾ sehr viel beständiger ist. Die freien Carbinole verhalten sich in den beiden Fällen gerade umgekehrt; die Zersetzung beider Klassen von Körpern beruht eben auf ganz verschiedenen Reaktionen, indem für die Carbinole die Tendenz zur Wasserabspaltung zwischen den freien Hydroxylgruppen, also die Bildung anhydridartiger Körper, zunächst dafür in Betracht kommt.

Bei der Umsetzung des Ketochlorids mit *Eisessig* entspricht das momentan sich einstellende Gleichgewicht²⁾, gemessen an der ausgetretenen Menge Salzsäure, fast theoretisch der quantitativen Bildung eines Acetats, das sich in der überschüssigen Essigsäure mit prachtvoll violetter Farbe löst.

Es bestätigt sich damit die früher geäußerte Vermutung, daß das Gleichgewicht, bei dem die Reaktion zunächst zum Stillstand kommt, mit der Reaktionsfähigkeit des Chlorids oder besser mit der Stärke des Carbinols als Base in Zusammenhang steht. Die weitere Verseifung des Acetats zu Keton unter der Einwirkung der Mineralsäure verläuft sehr rasch.

¹⁾ Diese Annalen **374**, 71 (1910).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1816 u. 2176 (1909).

Experimentelles.*p,p*-Dimethoxybenzalacetophenon,

50 g (= 1 Mol.) Acetylanisol¹⁾ und 44 g (= 1 Mol.) Anisaldehyd werden mit 100 ccm Alkohol und 30 ccm einer 5prozentigen Äthylatlösung 10 Minuten gekocht. Die Lösung färbt sich braun, schließlich rot. Beim Abkühlen erstarrt die Masse zu einem gelben Krystallbrei. Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 101—102°. Ausbeute 75 g.

0,2030 g gaben 0,5666 CO₂ und 0,1111 H₂O.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₆ O ₃	Gef.
C	76,11	76,12
H	5,96	6,08

Konz. Schwefelsäure löst mit rotgelber Farbe. In verdünnt alkoholischer Lösung gelingt die Kondensation nicht.

Verbindung mit Quecksilberchlorid, C₁₇H₁₆O₃·HgCl₂.

Die Verbindung fällt aus der Lösung des Ketons in ziemlich viel Benzol auf Zusatz ätherischer Quecksilberchloridlösung in goldgelben, weichen, feinen Nadeln fast

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1129 (1889) und Compt. rend. 133, 742 (1901). Die Ausbeute läßt sich nach dem folgenden Verfahren wesentlich verbessern: 66 g (= zwei Mol.) Aluminiumchlorid werden in einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben mit 80 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff überschichtet und unter Eiskühlung mit 39 g (= zwei Mol.) Acetylchlorid versetzt. Wenn die sofort einsetzende Reaktion beendet ist, tropft man 27 g (= 1 Mol.) Anisol in dem Maße zu, daß die Flüssigkeit in gelindem Sieden bleibt. Man läßt unter öfterem Umschütteln eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen, erhitzt noch 10 Minuten auf 30—40°, gießt die obere Schicht ab und zersetzt die tiefviolette untere in der üblichen Weise mit Eis. Die Ätherlösung des Ketons wird zur Entfernung phenolartiger Nebenprodukte gut mit Natronlauge gewaschen, das Rohprodukt direkt fraktioniert. Der von 250—270° übergehende Anteil (155—170° bei 14 mm) ist fast reines Keton und erstarrt beim Erkalten. Schmelzp. 36°. Das von Gattermann erwähnte hochschmelzende Nebenprodukt entsteht unter diesen Bedingungen nur in untergeordneter Menge. Ausbeute 28—32 g.

quantitativ aus. Schmelzp. 150° unter Rotfärbung. Sehr schwer löslich in Äther, leichter in warmem Benzol.

0,5092 g gaben 0,2160 HgS und 0,2568 Keton.¹⁾

0,3168 g „ 0,1760 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_3 \cdot HgCl_2$	Gef.
Keton	49,72	50,48
Hg	37,10	36,56
Cl	13,17	13,74

Dibromid des p,p-Dimethoxybenzalacetophenons,

Zu der Lösung des Ketons in Schwefelkohlenstoff gibt man die für 1 Mol. berechnete Menge Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstofflösung, langsam zu. Das Brom wird unter merklicher Erwärmung momentan aufgenommen. Beim Abkühlen krystallisiert das Bromid in schneeweißen Krystallen, die nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff direkt rein sind. Ausbeute: 5,5 g aus 5 g Keton. Schmelzp. 140° unter Zersetzung.

0,2090 g gaben 0,1828 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_3Br_2$	Gef.
Br	37,38	37,22

Umsetzungsprodukt des Dibromids mit Methylalkohol,

Das Dibromid wird mit der acht- bis zehnfachen Menge Methylalkohol 20 Minuten unter Rückfluß gekocht. Der Methoxylkörper krystallisiert beim Erkalten in farblosen Nadeln, die aus Methylalkohol umkrystallisiert werden können. Schmelzp. $108-109^{\circ}$. Ausbeute 50 Proz.

0,1805 g gaben 0,3780 CO_2 und 0,0834 H_2O .

0,4070 g „ 0,2010 AgBr.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_4Br$	Gef.
C	57,10	57,11
H	5,01	5,13
Br	21,10	21,02

¹⁾ Zur Ausführung der Analyse vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3284 Anm. (1904). Das Keton wurde bei 80° zur Konstanz getrocknet.

Konz. Schwefelsäure löst mit kirschroter Farbe, die allmählich zunimmt. Wasser fällt den Körper nicht unverändert wieder aus. Möglicherweise enthält die Lösung das Oxoniumsalz eines durch Abspaltung von Methylalkohol gebildeten ungesättigten Ketons.

p,p-Dimethoxyphenylcinnamenyldichlormethan
(Ketochlorid des *p,p*-Dimethoxybenzalacetophenons),
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$.

a) *Doppelverbindung des Chlorids mit Phosphorpentachlorid*.
55 g (= $2\frac{1}{3}$ Mol.) Phosphorpentachlorid werden in 175 ccm Benzol gelöst und unter Eiskühlung mit der Lösung von 30 g Keton in 50 ccm Benzol unter Umschütteln portionsweise versetzt. Es kann dazu das rohe Keton verwendet werden, wie es direkt bei der Kondensation entsteht. Die Lösung färbt sich zuerst grün, dann tiefblau und scheidet die Doppelverbindung in feinen, stahlblauen Kryställchen ab. Nach 2—3 Stunden wird unter Feuchtigkeitsabschluß filtriert und mit Petroläther gut gewaschen. Vereinigt man die Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, so erwärmen sie sich merklich; die Verbindung krystallisiert dann erst nach einigem Stehen in großen blauen Prismen, die schwerer von Wasser zersetzt werden und sich für die folgende Darstellung des Chlorids weniger eignen. Das Doppelsalz ist auch im Exsiccator nicht haltbar und wird am besten frisch dargestellt verwendet. Über seine Analyse vergleiche später.

b) *Überführung in das Ketochlorid*,

Das Doppelsalz wird in nicht zu wenig Benzol aufgeschlämmt und im Scheidetrichter mit Eiswasser zersetzt. Die Benzollösung ist rotgelb, schlägt anfangs aber

unter dem Einfluß der im Wasser gelösten Säure häufig nach grün um. Man entsäuert mit eiskalter Bicarbonatlösung¹⁾ und trocknet, am besten auf der Schüttelmaschine, mit Kaliumcarbonat. Die filtrierte Lösung wird nach Zugabe einer reichlichen Menge Chlorcalcium unter Eiskühlung mit trockner Salzsäure gesättigt; sie trübt sich und das Chlorcalcium färbt sich grün bis blau an. Gegen Ende der Reaktion färbt sich die Lösung plötzlich grün (Bildung des Hydrochlorids). Man läßt unter häufigem Umschütteln eine Stunde stehen, konzentriert über dem Trockenmittel bei 30—35° im Vakuum — die grüne Farbe schlägt dabei wieder in gelbbraun um —, filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß und dampft zur Trockne. Das als braunes Öl zurückbleibende Chlorid erstarrt unter *wenig* Petroläther rasch zu derben, warzenförmig angeordneten Prismen. Man dekantiert²⁾ und wäscht mit Petroläther nach, dem soviel Schwefelkohlenstoff zugesetzt ist, daß keine Fällung entsteht. Ausbeute 21—22 g. Schmelzp. 71—73°. Zur Reinigung löst man in der Kälte in wenig reinem, trockenem Schwefelkohlenstoff, versetzt mit etwas Petroläther, schüttelt kurze Zeit mit einer reichlichen Menge reiner, frisch geglühter Tierkohle und fügt zur filtrierten Lösung Petroläther bis zur beginnenden Trübung. Häufig haftet dem so dargestellten Chlorid eine bräunliche Verunreinigung hart-

¹⁾ Dabei beobachtet man häufig Abscheidung geringer Mengen eines amorphen orangegefärbten Körpers, der sich in Alkohol mit prachtvoll grüner Fluorescenz löst.

²⁾ Wir fanden es bei diesen enorm feuchtigkeitsempfindlichen Körpern allgemein zweckmäßig, soweit es ihre physikalische Beschaffenheit erlaubte, zu dekantieren, und dann im Kolben selbst 2—3 Stunden an der Pumpe zu trocknen. Umzukrystallisierende Präparate müssen jeweils scharf getrocknet sein. Zu Filtrationen verwendeten wir verschleißbare Vorstöße mit bei 100° getrockneten Filtern, die mittelst doppelt durchbohrten Stopfen auf die Kolben aufgesetzt wurden. Zum Absaugen dienten Hahnvorstöße mit eingelegten Filterplatten, die oben an einen gut wirkenden Trockenapparat für die durchgehende Luft angeschlossen waren.

näckig an, die sehr schwer zu entfernen ist, Schmelzpunkt und Analyse aber nicht beeinflußt. Das reine Chlorid bildet prachtvolle, derbe, farblose Prismen, die sich jedoch auch beim Aufbewahren im Vakuum und bei Lichtabschluß bald oberflächlich bräunen. Schmelzp. 78° ; die Schmelze ist grün gefärbt. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Petroläther.

0,1843 g gaben 0,4277 CO_2 und 0,0817 H_2O .

0,2524 g „ 0,2244 AgCl .

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2$	Gef.
C	63,15	63,29
H	4,95	4,98
Cl	21,98	21,99

Komplexverbindungen des Ketochlorids.

Mit Quecksilberchlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{HgCl}_2$. Gibt man zu einer Lösung von 4 g Quecksilberchlorid (= etwa 5 Mol.) in 125 ccm absolutem Äther 1 g Ketochlorid in ätherischer Lösung hinzu, so fallen braunviolette, voluminöse Nadelchen. Sie werden mit Äther gut gewaschen, in dem sie schwer und farblos löslich sind. Warmes Benzol löst etwas leichter. Die Verbindung ist bei Feuchtheitsausschluß beliebig haltbar und der beste Nachweis für Ketochlorid, selbst in sehr verdünnter Lösung, da sie zugleich die Unterscheidung von dem zugehörigen Carbinol und seinem Methyläther gestattet.

0,5590 g gaben 0,3666 HgS .

0,6604 g „ 0,6722 AgCl .

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{HgCl}_2$	Gef.
Hg	56,85	56,53
Cl	25,23	25,13

Mit Phosphorpentachlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PCl}_5$. Über die Darstellung der Verbindung vergleiche oben. Man arbeitet zweckmäßig auf möglichst große Krystalle hin. Sie wurden im vollständig geschlossenen Apparat dekantiert, mit Benzol, schließlich mit Petroläther gewaschen und 3 Stunden an der Pumpe getrocknet. Zur Analyse wurde

die mit feingepulvertem Silbernitrat überschichtete Substanz nach Carius zersetzt.

0,4397 g gaben 0,7246 AgCl und 0,0802 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PCl}_5 + \text{C}_6\text{H}_6$		Gef.
P	5,08	5,08
Cl	40,77	40,77

Frei von fest gebundenem Lösungsmittel erhält man die Verbindung beim Arbeiten in Schwefelkohlenstoff. Sie bildet dann grüngelbe, schimmernde feine Blättchen.

I. 0,6970 g gaben 0,1382 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$.

II. 0,4938 g „ 0,9478 AgCl und 0,1072 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PCl}_5$	Gef.	
		I	II
P	5,83	5,52	6,06
Cl	46,75	47,48	—

Hydrochlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl}$. Die Lösung des Chlorids in wenig Schwefelkohlenstoff wird mit Petroläther stark verdünnt (etwa 80 ccm pro 1 g) und mit scharf getrockneter Salzsäure gesättigt. Bei Zimmertemperatur tritt nur leichte Blaufärbung ein; wird mit Eis gekühlt, so fällt nach einiger Zeit das Hydrochlorid in feinen blauen Nadeln aus. Da die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur unter Abgabe der addierten Salzsäure in farbloses Chlorid übergeht, ist das Trocknen zur Analyse etwas umständlich. Die Krystalle wurden im geschlossenen Apparat von der Mutterlauge getrennt, mehrmals mit eiskaltem, niedrigst siedendem Petroläther rasch dekantiert, 1—2 Minuten an der Pumpe getrocknet, dann in ein verschließbares Wägegläschen umgefüllt und im Salzsäurestrom zunächst bei 10—15°, schließlich bei 0° getrocknet. Zur Halogenbestimmung eignet sich wegen der leichten Zersetzlichkeit nur Glühen im Doppeltiegel mit Kalk.

0,7852 g gaben 0,9786 AgCl.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl}$		Gef.
Cl	29,62	30,84

Benzol löst leicht mit schwach grüner Farbe, offen-

bar unter Dissoziation; mit Quecksilberchlorid fällt aus der Lösung die violette Doppelverbindung.

Perjodid, $C_{17}H_{16}O_2Cl_2 \cdot J_4$. 2 g Chlorid wurden in etwa 20 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer Schwefelkohlenstofflösung von 4 g (= 5 Atome) Jod versetzt. Nach wenigen Augenblicken scheidet sich das Perjodid als dunkler, krystallinischer Niederschlag ab; er wird im geschlossenen Apparat¹⁾ abgesaugt, mit einer etwas jodhaltigen Mischung aus gleichen Teilen Schwefelkohlenstoff und Petroläther gewaschen und zunächst im trocknen Luftstrom, schließlich im Vakuum über Kali und Olivenöl getrocknet. Schmelzp. 81—83°.

0,5450 g gaben 0,7964 AgJ + AgCl = 0,5598 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2Cl_2 \cdot J_4$	Gef.
J	61,13	60,24
Cl	8,54	8,56

Das Perjodid ist trocken vollkommen haltbar. Schwefelkohlenstoff löst unter Dissoziation mit der Farbe des Jods; auch Petroläther wird sofort mit Jodfarbe angefärbt.

Sulfat. Konz. Schwefelsäure gibt unter Chlorwasserstoffentwicklung eine violette Lösung eines Sulfats; sie ist deutlich rotviolett-blauviolett dichroitisch und zeigt einen scharf begrenzten Absorptionsstreifen zwischen 595 bis 563 $\mu\mu$. Relativ konz. Lösungen erscheinen dunkelrot. Aus der intensiv violett gefärbten Lösung des Chlorids in *Dimethylsulfat* kann das Sulfat infolge seiner Leichtlöslichkeit nicht krystallisiert erhalten werden (vgl. dazu das Verhalten des Ketodibromids).

¹⁾ Der verwendete Apparat bestand im wesentlichen aus zwei übereinander gebauten, mit Hähnen versehenen Vorstößen, die auf eine Saugflasche aufgesetzt waren. Der obere trug einen Tropftrichter und war gleichzeitig an einen gut wirkenden Trocknapparat angeschlossen. Darstellung, Filtration, Waschen und Trocknen im Luftstrom konnte unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit erfolgen. Eine Skizze vgl. bei Krier, Dissertation Straßburg 1910.

Konz. wäßrige Salz- und Salpetersäure, nicht verdünnte 20 prozentige Säure, nehmen das Chlorid aus seiner Benzollösung mit violetter Farbe auf, Salpetersäure unter Abscheidung stahlblauer Nadeln, offenbar eines Nitrats.

Thionylchlorid gibt mit der Schwefelkohlenstofflösung eine gefärbte Fällung. *Phosphoroxychlorid* fällt das Chlorid als tief gefärbtes Öl.

Phosphortrichlorid gibt, auch im Überschuß zugesetzt, nur eine schwach grünliche, dichroitische Lösung.

Acetylchlorid färbt eine Lösung des Chlorids in Schwefelkohlenstoff erst in starkem Überschuß violett, gibt aber keine Fällung. Ohne Verdünnungsmittel löst es mit tief violetter Farbe.

Nitrile (Benzylcyanid, Benzonitril, Acetonitril) geben hellblaue Lösungen.

Verhalten gegen Schwefeldioxyd. Aus der stark mit Petroläther verdünnten Lösung des Chlorids in Schwefelkohlenstoff ist auch bei 0° kein krystallisiertes Additionsprodukt zu erhalten. Flüssiges Schwefeldioxyd löst mit *intensiv* violetter Farbe, die der Lösung des Sulfats in konz. Schwefelsäure gleicht.

Einwirkung von Chlor,

3,6 g Chlorid wurden in 25 ccm reinem (schwefelkohlenstofffreiem) Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung mit 41 ccm einer 0,68 normalen Chlor-tetrachlorkohlenstofflösung allmählich versetzt (ber. f. 1 Mol. = 33 ccm). Das Chlor wird momentan absorbiert. Nach beendeter Zugabe waren die typischen Reaktionen des Chlorids (Fällung mit Quecksilberchlorid, violette Farb-reaktion mit Schwefelsäure) verschwunden. Stattdessen gab die Lösung mit Schwefelsäure eine zunächst dunkel-rotbraune, rasch in gelbbraun umschlagende Färbung. Das Reaktionsprodukt, ein farbloses Öl, erstarrte zwar in Kältemischung, verflüssigte sich aber bei Zimmertemperatur wieder und konnte nicht gereinigt werden.

Bei der Reduktion mit aktiviertem Aluminium in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Methylat¹⁾ entstand ein gelbliches Öl mit der violetten Schwefelsäurereaktion der Ketochloridderivate. Es mußte in Analogie mit früherem den Chlormethyläther enthalten; an eine Isolierung des Körpers war bei seinen später beschriebenen Eigenschaften nicht zu denken.

Ein mit dem Chloradditionsprodukt vermutlich identischer Körper entsteht bei der Einwirkung überschüssigen Phosphorpentachlorids (4 Mol.) auf die Benzollösung des Ketons. Kocht man 6—8 Stunden, so schlägt die ursprünglich hellgrüne Farbe nach schmutzigbraun um. Aus der im Vakuum konz. Lösung scheiden sich in der Kälte nur noch wenige Krystalle der Pentachloriddoppelverbindung des Ketochlorids ab. Die davon abgegossene Lösung enthält ein gelbliches Öl, das keine Chloridreaktionen mehr zeigt und die gleiche rote, nach gelbbraun umschlagende Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure gibt. Bei den Eigenschaften des Körpers war die Identität mit dem Produkt der direkten Chloraddition nicht exakter festzustellen.

Einwirkung von Brom,

2 g Chlorid, in Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden mit 3,2 g (= etwa 3 Mol.) Brom in Schwefelkohlenstofflösung versetzt; der sofort ausfallende mattgrüne Niederschlag wurde filtriert und mit etwas Brom enthaltendem Schwefelkohlenstoff gewaschen. Über die Apparatur und weitere Behandlung vgl. das Perjodid. Schmelzpunkt etwa 120° unter Zersetzung (sintern ab 110°).

0,4118 g gaben 0,5342 AgBr + AgCl = 0,4294 AgCl.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{ClBr} \cdot \text{Br}_2$		Gef.
Br	45,50	45,75
Cl	6,73	5,50

¹⁾ Vgl. diese Annalen 374, 72 (1910).

Danach liegt in der Hauptsache das Perbromid des Chlorobromids vor, dem geringe Mengen des Perbromids des Ketodibromids beigemengt sind.¹⁾ Beide Körper verdanken ihre Entstehung einem Ersatz der Chloratome des Chlorids durch Brom.

Auch mit einem Molekül Brom entsteht nicht primär Chlorobromid, sondern direkt Perbromid, während ein Teil des Chlorids unverändert bleibt: Zu 2 g Chlorid in Schwefelkohlenstofflösung wurden 10 ccm einer 5prozentigen Brom-Schwefelkohlenstofflösung eingetropf (ber. 0,49 g). Jeder Tropfen erzeugte eine dunkle Wolke, die beim Umschütteln wieder verschwand; doch behielt die Lösung bereits nach dem zweiten Tropfen eine grünbraune Farbe. Ein Niederschlag entstand nicht. Erst beim Konzentrieren im Vakuum schied sich Perbromid aus (0,5 g). Die letzten Mutterlaugen enthielten ein farbloses, partiell krystallisierendes Öl mit den Reaktionen des Chlorids.

Dichloradditionsprodukt des p,p-Dichlorphenylcinnameryl-dichlormethans,²⁾

Das Chlorid wird in reinem Tetrachlorkohlenstoff mit 1,2 Mol. Chlor auf einmal versetzt. Die Addition erfolgt langsam und dauert auch bei direkter Sonnenbestrahlung mehrere Stunden; vorteilhaft läßt man die Temperatur auf 25—30° steigen. Der Verlauf kann durch das allmähliche Verschwinden der rotvioletten Schwefelsäurereaktion kontrolliert werden. Man destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das zunächst ölig zurückbleibende Chlorid krystallisiert aus Methanol, von dem es auch in der Siedehitze nicht verändert wird, in feinen, weißen, unregelmäßig angeordneten

¹⁾ Über beide Perbromide vgl. die folgenden Abhandlungen. Der Schmelzpunkt des reinen Chlorobromidperbromids ist dort zu 122° (Zers.) angegeben.

²⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1804 (1909).

Nadeln. Schmelzp. 101° ohne Zersetzung. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure gibt keine Farbreaktion.

0,1787 g gaben 0,2930 CO_2 und 0,0436 H_2O .

0,2718 g „ 0,5872 AgCl .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Cl}_6$	Gef.
C	44,66	44,72
H	2,48	2,73
Cl	52,86	53,45 ¹⁾

Wird die Benzollösung des Chlorids mit Zinkstaub und etwas Essigsäure versetzt, so färbt sie sich schwach gelb und gibt sehr bald eine blaurote, der des Ketochlorids gleichende Schwefelsäurereaktion. Ein mit einer größeren Menge ausgeführter Versuch ergab als Reaktionsprodukt ein gelbes Öl, das zwar ebenfalls die blaurote Farbreaktion zeigte, bei der Verseifung mit Eisessig-Schwefelsäure jedoch nicht das infolge seiner Schwerlöslichkeit so leicht zu isolierende Keton lieferte; Ketochlorid dürfte also, wenn überhaupt, nur in ganz untergeordneter Menge zurückgebildet worden sein.

Einen unerwarteten Verlauf nimmt die Reduktion mit aktiviertem Aluminium in Methylalkohol.²⁾

p,p-Dichlorphenylbenzylacetylen(?),

Zu 2 g des Dichlorids in 30 ccm Methylalkohol gibt man 10 g stark aktiviertes Aluminium und rasch 50 ccm 2 $\frac{1}{2}$ prozentige Natriummethylatlösung. Die ziemlich träge verlaufende Reaktion wird durch öfteres kurzes Anwärmen unterstützt. Nach 5 Minuten filtriert man, fällt mit Wasser und isoliert das Reaktionsprodukt mit Äther.

¹⁾ Der stets etwas zu hoch gefundene Chlorgehalt ist vermutlich auf eine geringe Substitution zurückzuführen, die unter den bei der Darstellung eingehaltenen Bedingungen leicht verständlich ist. Dafür spricht, daß die gleiche Erscheinung auch bei dem im folgenden beschriebenen Reduktionsprodukt wiederkehrte. Die Schmelzpunkte beider Körper sind vollkommen scharf.

²⁾ a. a. O.

Es bildet eine halbfeste Masse, aus der mit gut gekühltem Petroläther ein krystallisierter Körper in einer Ausbeute von 25—30 Proz. des angewandten Chlorids isoliert werden kann. Farblose, dünne Blätter aus Methylalkohol, die meist etwas rötlich gefärbt sind. Schmelzp. 80—80 $\frac{1}{2}$ °. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine blaurote, anfangs nicht sehr intensive Farbreaktion.

0,2300 g gaben 0,5790 CO₂ und 0,0780 H₂O.

0,2050 g „ 0,2300 AgCl.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₀ Cl ₂	Gef.
C	68,96	68,66
H	3,83	3,77
Cl	27,20	27,75

p,p-Dimethoxyphenylcinnamenchlorcarbinol,

Die Einwirkung von Wasser führt sehr rasch zum Ersatz eines der Chloratome durch Hydroxyl. Den zeitlichen Verlauf der Reaktion, gemessen an der Menge der ausgetretenen Salzsäure, gibt die folgende Tabelle. Versuch I ist aus Gründen experimenteller Natur gesondert durchgeführt: die Substanz wurde in etwa 150 ccm Äther gelöst und im Scheidetrichter kurz mit Wasser durchgeschüttelt. In der möglichst quantitativ abgetrennten wäßrigen Schicht wurde die Säure titrimetrisch bestimmt.

	Substanz g	Zeit Min.	Verbrauch 0,10634 n NaOH ccm	Gefunden Cl Proz.	Berechnet f. 1 Cl Proz.
I	0,2395	etwa 2	4,65	7,33	10,99
II	0,1138	15	3,20	10,61	
III	0,1138	30	3,25	10,87	
IV	0,1138	60	3,25	10,87	
V	0,1138	180	3,25	10,87	

Versuch II—V stellen eine Versuchsreihe dar; ihre Durchführung entsprach den Vorschriften früherer Angaben.¹⁾ Verwendet: 1,0247 g Subst. in 150 ccm Äther und 225 ccm äthergesättigtes Wasser. Die Titrationen beziehen sich auf je 25 ccm.

Zur Darstellung des Carbinols löst man das Chlorid (nicht über 10 g) unter Zusatz von 5—10 ccm Benzol in dem 40—50fachen Volumen alkoholfreien Äthers und schüttelt im Scheidetrichter mit öfters erneuertem Wasser, bis Quecksilberchlorid keine Fällung mehr gibt. Man trocknet über Kaliumcarbonat, konzentriert nicht zu weit auf dem Wasserbad und saugt den Rest des Lösungsmittels an der Pumpe ab. Das als rötlichbraunes Öl zurückbleibende Carbinol wird *sofort* in wenig Benzol aufgenommen; auf Zusatz von Petroläther bis zur beginnenden Trübung erstarrt die Lösung zu einer voluminösen, aus stark verfilzten, schneeweißen Nadeln bestehenden Masse, die das Lösungsmittel völlig aufsaugt. Ausbeute 80—85 Proz. des Chlorids. Bei der Darstellung ist vor Licht zu schützen; die verwendeten Gefäße, Stopfen usw. müssen absolut säurefrei sein. Es mischen sich dem Carbinol sonst ölige Zersetzungsprodukte bei, von denen es nicht getrennt werden kann.²⁾ Aus dem gleichen Grunde ist auf Vollständigkeit der Zersetzung des Chlorids stets zu prüfen.

Das Carbinol wird durch Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther gereinigt. Schmelzp. 75—76°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Petroläther. Die trockne Substanz wird beim Reiben äußerst elektrisch. Das Carbinol ist auch in reinem Zustand nur kurze Zeit haltbar und zerfließt bald zu einem gelblichen Öl. Das Carbinol hält Benzol hartnäckig fest. Da es bei höherer

¹⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2169 (1909).

²⁾ Eine teilweise Verwertung solcher mißglückter Operationen ist durch Rückverwandlung in das Ketochlorid mittels Salzsäure möglich. Darin liegt zugleich der Beweis, daß diese öligen Produkte in der Hauptsache noch aus Carbinol bestehen.

Temperatur nicht getrocknet werden kann, muß es zur Analyse aus einem Gemisch von Äther-Petroläther krystallisiert werden. Solche benzolfreien Präparate sind jedoch noch unbeständiger und müssen innerhalb weniger Stunden verwendet werden.

0,1992 g gaben 0,4880 CO₂ und 0,1046 H₂O.

0,3626 g „ 0,1704 AgCl.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₇ O ₃ Cl	Gef.
C	66,99	66,82
H	5,58	5,83
Cl	11,66	11,63

Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Salzsäureabspaltung mit violetter Farbe; die Lösung zeigt einen scharf begrenzten Absorptionsstreifen von 595—563 $\mu\mu$, ist also identisch mit der entsprechenden Lösung des Chlorids. Mit Quecksilberchlorid bleibt die Lösung des Carbinols farblos und klar; Phosphorpentachlorid fällt die Doppelverbindung des Ketchlorids.

Das Carbinol entsteht auch bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die ätherische Lösung des Chlorids unter den früher mitgeteilten Bedingungen.¹⁾ Abgesehen von der größeren Kostspieligkeit und Umständlichkeit des Verfahrens sind die so dargestellten Präparate auch weniger rein.

Überführung in das Ketchlorid. Sie erfolgt glatt bei der Einwirkung trockner Salzsäure auf die Benzollösung des Carbinols nach der für die Darstellung des Ketchlorids früher gegebenen Vorschrift. Das aus reinem Carbinol dargestellte Chlorid ist blendend weiß. Schmelzpunkt 78°.

Methyläther des

p,p-Dimethoxyphenylcinnamenchlorcarbinols,

Das Chlorid tauscht mit Methylalkohol momentan ein Chloratom gegen Methoxyl aus; sehr rasch setzt dann in der alkoholischen Lösung unter der Einwirkung der

¹⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2698 (1907); **42**, 1818 (1909).

Säure die Verseifung des primär gebildeten Methyläthers zu Keton ein. Die anfangs rein violette Schwefelsäurereaktion des Reaktionsprodukts geht über verschiedene Mischtföne schließlich in die rein rotgelbe des Ketons über.

Zu den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Bestimmungen der zu verschiedenen Zeiten ausgetretenen Menge Salzsäure wurden 1,9756 g Chlorid in 10 ccm Benzol gelöst und mit Methylalkohol auf 200 ccm aufgefüllt. Um richtige Anfangswerte zu erhalten, ist es nötig, den Alkohol möglichst rasch zuzugeben und sofort zu mischen. Temperatur etwa 17°. Die Einzelbestimmungen wurden mit je 20 ccm der Lösung ausgeführt. Über die Einzelheiten vgl. an früherer Stelle.¹⁾

	Substanz	Zeit	Verbrauch	Gefunden	Berechnet
	g	Stunden	0,1051 n-NaOH	Cl	Cl
			ccm	Proz.	Proz.
I	0,1976	$\frac{1}{60}$	5,7	10,76	1 Cl: 10,98
II	0,1976	1	9,6	18,13	
III	0,1976	3	9,7	18,32	
IV	0,1976	8	9,8	18,50	
V	0,1976	24	9,85	18,60	2 Cl: 21,96
VI	0,1976	48	9,80	18,50	

Die Isolierung des Methyläthers gelingt nur bei peinlicher Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln:

2 g Chlorid werden in wenig Äther gelöst und mit 120 ccm Methylalkohol auf einmal versetzt. Man gibt sofort Eisstückchen zur Lösung, fällt mit Eiswasser, nimmt in Äther auf und entfernt den gelösten Methylalkohol durch gründliches wiederholtes Durchschütteln mit Wasser. Die Ätherlösung wird dann über Kaliumcarbonat getrocknet und bei Lichtabschluß unter sorgfältigem Ausschluß von Säuren bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert. Das zunächst ölig zurückbleibende Reaktionsprodukt erstarrt meist spontan, sonst reibt

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2994 (1906).

man mit einigen Tropfen mit etwas Methylat versetztem Methylalkohol an; zur Reinigung löst man in möglichst wenig Äther, versetzt mit alkalisch gemachtem Methylalkohol und kühlt in Kältemischung. Der Methyläther krystallisiert rasch in glänzend weißen, dünnen Blättchen. Sie müssen unter Eiskühlung im Dunkeln an der Pumpe getrocknet werden. Auch der zum Auswaschen verwendete Methylalkohol ist schwach alkalisch zu halten. Schmelzp. 44—45°.

0,3112 g gaben 0,7716 CO₂ und 0,1698 H₂O.

0,3640 g „ 0,1710 AgCl.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₈ O ₃ Cl	Gef.
C	67,81	67,62
H	5,96	6,06
Cl	11,14	11,63 ¹⁾

Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Bildung von Halogenwasserstoff mit violetter Farbe; ebenso, und zwar intensiv gefärbt, ist die Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd.

Trotzdem der geschmolzene Methyläther beim Erkalten wieder krystallisiert, zersetzt er sich äußerst leicht bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Die Zersetzung beginnt aus unbekannten Ursachen an einzelnen Stellen, die sich orange färben und schreitet von da durch die ganze Masse fort. Diese bläht sich unter Salzsäureentwicklung auf und geht in Keton über. Schmelzp. 97—100° (Mischprobe). Trennt man solche in Zersetzung begriffene Stellen ab, so hält sich der Rest des Präparats wieder einige Zeit; auch durch Übergießen von mit Alkali versetztem Methylalkohol kann die

¹⁾ Der zu hoch gefundene Wert für Chlor dürfte auf geringe Mengen beigemengtes Chlornatrium zurückzuführen sein, deren Entstehung während des Krystallisierens, durch geringe, von dem Alkali sofort aufgehaltene Zersetzung (vgl. unten) sich nicht vermeiden läßt. Die Elementaranalyse wird durch die aus dem Zuviel berechenbare Menge (etwa 0,0007 g) nur unbedeutend innerhalb der Fehlergrenzen beeinflusst.

Reaktion aufgehalten werden. In reinem Methylalkohol gehen die Präparate regelmäßig in Keton über.

Die glatte Rückverwandlung in das Ketochlorid ist nicht gelungen. Gibt man zur Lösung des Methyläthers in Benzol mit Salzsäure gesättigtes Benzol im Überschuß, so findet, nach der Schwefelsäurereaktion der Lösung zu schließen, rasch Umwandlung in Keton statt. Bessere Resultate gab *Acetylchlorid*. Der Methyläther löste sich in einem Gemisch mit dem gleichen Volumen Benzol momentan mit zunächst hellgrüner, bald braungelber Farbe. Beim Abdestillieren im Vakuum blieb ein Öl, das teilweise krystallisierte; die Krystalle waren von dem Öl nicht völlig zu trennen. Reichliche Bildung von Chlorid konnte aber durch die Fällung mit Quecksilberchlorid nachgewiesen werden.

Einwirkung von Eisessig auf das Ketochlorid,

Die Reaktion wurde durch Bestimmung der ausgetretenen Menge Halogenwasserstoff zeitlich verfolgt. Die Verseifung zu Keton setzt so rasch ein, daß die erste Stufe auch bei raschestem Arbeiten meist nicht rein zu fassen ist; doch folgt aus der Tabelle, daß sich das ihr entsprechende Gleichgewicht¹⁾ momentan einstellen muß. Die Lösung des Chlorids ist zunächst violett (etwa einer dünnen Permanganatlösung gleichend) und geht über verschiedene Mischöne mit dem Fortschreiten der Reaktion in gelb über; entsprechend ändert sich auch die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure.

In der folgenden Tabelle ist Versuch I gesondert ausgeführt, die übrigen Bestimmungen bilden eine Versuchsreihe (2,4848 g Chlorid in 25 ccm Benzol gelöst und mit Eisessig auf 250 ccm aufgefüllt). Über die Aus-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1816 (1909).

führung der Einzelbestimmungen, für die je 40—50 ccm der Lösung verwendet wurden, vgl. frühere Arbeiten.¹⁾

	Substanz	Zeit	Verbrauch an	Gefunden	Berechnet
	g	Stunden	0,9837 n-AgNO ₃	Cl	Cl
			ccm	Proz.	Proz.
I	0,2450	1/60	8,2	11,69	1 Cl: 10,98
II	0,4969	1/4	19,6	13,78	
III	0,4969	1	22,55	15,67	
IV	0,4969	3	25,9	18,20	2 Cl: 21,96
V	0,4969	8	28,24	19,82	
VI	0,3976	2½	23,9	21,00	

**2. Über das Ketodibromid
des p,p-Dimethoxybenzalacetophenons;
von Fritz Straus.**

Darstellung.

Die bisher noch unbekannten *Ketodibromide ungesättigter Ketone* z. B.

können nicht mit Phosphorpentabromid dargestellt werden; das Bromid wirkt auch bei tiefer Temperatur auf die Lösungen der Ketone wie freies Brom und bildet die bekannten Additionsprodukte an die Äthylenbindungen. Darin tritt auch keine Änderung ein, wenn man, in Anlehnung an die erste Darstellung eines Ketochlorids durch Baeyer²⁾ aus Pentachlorid und dem gefärbten Hydrochlorid des Ketons, Phosphorpentabromid auf das Gemisch der Hydrobromide zur Einwirkung bringt, wie es nach Vorländer³⁾ in mit Bromwasserstoff gesättigten Lösungen der Ketone enthalten ist. Mit Dibenzalacetone

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2996 (1901).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3367 (1904).

entstand im einen Fall das Dibromid¹⁾ (I), im anderen das von Vorländer beschriebene Bromadditionsprodukt des farblosen Hydrobromids²⁾ (II).

In wenig durchsichtiger und nicht vorauszusehender Weise ist das Ziel schließlich mit Phosphortribromid erreicht worden. Der eigentliche Verlauf der Reaktion hat nicht vollständig aufgeklärt werden können; nach empirischen Versuchen sind zwei Moleküle des Bromids hinreichend, die man auf die Benzollösung des Ketons in der Siedehitze einwirken läßt³⁾; die Umsetzung benötigt bei den einzelnen Ketonen sehr verschiedene Zeit, verläuft in keinem der untersuchten Fälle aber momentan. Der verwendete Phosphor findet sich organisch gebunden in Form saurer Verbindungen wieder, die nicht krystallisieren, in Äther und Benzol löslich sind und sich durch ein sehr charakteristisches Verhalten — Bildung ölicher, in überschüssigem Alkali schwerlöslicher Natriumsalze — auszeichnen.

Die Reaktion hat nicht die allgemeine Bedeutung wie z. B. die Einwirkung von Phosphorpentachlorid, und bleibt, wenigstens was ihre praktische Brauchbarkeit anbelangt, beschränkt auf Ketone mit sehr reaktionsfähiger Carbonylgruppe, das sind in der Hauptsache die methoxylsubstituierten, die auch mit Pentachlorid sehr leicht reagieren. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, wie z. B. beim Dibenzalaceton, so treten nicht weiter aufgeklärte Nebenreaktionen auf, außerdem erleidet, wie sich durch Farbreaktionen verfolgen läßt,

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

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3368 (1904).

³⁾ Die Auswahl in den Lösungsmitteln ist nicht sehr groß. Dianisalaceton wird z. B. aus ätherischer Lösung quantitativ als gefärbtes Monohydrobromid (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3543 [1903]) gefällt; der notwendige Bromwasserstoff muß von einer Umsetzung des Phosphortribromids mit dem Äther herkommen.

bei dem langsamen Verlauf der Reaktion primär gebildetes Dibromid weitere Veränderung; reaktionsträge Ketone, wie z. B. p,p-Dichlor-benzalacetophenon¹⁾ und -dibenzalacetone²⁾, scheinen überhaupt nicht zu reagieren.³⁾

Da bei der Reaktion, wie erwähnt, nichtflüchtige Nebenprodukte entstehen, kann das Dibromid nicht als Rückstand gewonnen, sondern muß aus der Lösung in irgend einer unlöslichen Form entfernt werden; dazu sind am besten Komplexe mit Metallsalzen und unter diesen die mit Quecksilberbromid verwendbar. Auch von diesem Gesichtspunkt aus ist man auf die methoxylsubstituierten Ketone als das geeignete Material angewiesen, da ihre Ketohalogenide die beständigsten Komplexe bilden. Die Reaktion ist daher mit Dianisalacetone und p,p-Dimethoxy-benzalacetophenon durchgeführt worden.

Fehlt diese Möglichkeit, so bleibt nur übrig, das gebildete Ketodibromid in sein Dibromadditionsprodukt

überzuführen, in welcher Form es zugleich schwerlöslich, und gegen Wasser und Natronlauge nicht empfindlich ist, und so von den Nebenprodukten getrennt werden kann. So wurde bei orientierenden Versuchen mit Dibenzalacetone verfahren, dessen Ketodibromid mit Quecksilberbromid nicht gefällt wird. Die Brauchbarkeit der Methode wird also, abgesehen von dem ungünstigen Verlauf der Reaktion selbst, noch weiterhin durch die Notwendigkeit eingeschränkt, das Ketobromid erst aus seinen Additionsprodukten zu regenerieren. Für diese Ketone dürfte daher bis jetzt die Umsetzung ihrer Ketochloride mit Bromwasserstoff als einziger Weg für die Darstellung der Ketobromide in Betracht kommen.⁴⁾

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1804 (1909).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2997 (1906).

³⁾ Über eine Darstellungsmethode für Ketodibromide von vermutlich allgemeiner Anwendbarkeit vgl. diese Annalen **370**, 327 (1909).

⁴⁾ a. a. O.

Aus diesen Doppelverbindungen mit Quecksilberbromid, die auf ein Molekül Ketodibromid drei Moleküle des Metallbromids enthalten, wird das *freie Ketodibromid* in ähnlicher Weise über das Bromcarbinol erhalten, wie die Ketochloride aus ihren Doppelverbindungen mit Phosphorpentachlorid¹⁾: man zersetzt mit wäßriger Bromkaliumlösung und führt die zunächst entstehenden Bromcarbinole mit Bromwasserstoff in die Ketodibromide über.

Nur ist es hier durchaus nötig, von den reinen Carbinolen auszugehen, diese also zu isolieren und dadurch wird die ganze Zersetzungsoperation eine sehr prekäre, die große Vorsicht erfordert. Die Ausbeuten an reinem Carbinol sind keine sehr guten und betragen im Maximum 35 Proz. des angewandten Ketons; das Carbinol entsteht zwar in weit größerer Menge, kann aber von den Nebenprodukten nicht getrennt werden.

Das *Bromcarbinol* des p,p-Dimethoxybenzalacetophenons

gleichet in seinen physikalischen Eigenschaften wie auch in seinem chemischen Verhalten so vollständig dem Chlorderivat, daß eine gesonderte Besprechung überflüssig erscheint; nur ist es eher noch zersetzlicher, auch lichtempfindlich, und färbt sich bereits im zerstreuten Tageslicht bald violett.

Die *Überführung in das Ketodibromid* bietet, nach dem für die Darstellung von Chlorobromiden aus Chlorcarbinolen ausgearbeiteten Verfahren,²⁾ keine besonderen Schwierigkeiten und verläuft quantitativ. Komplikationen

¹⁾ Vgl. z. B. die vorangehende Abhandlung.

²⁾ Diese Annalen 370, 339 (1909).

durch das Hydrobromid treten nicht auf, da das zweite Molekül Bromwasserstoff im Vakuum vollständig abgegeben wird. Isolierung und Reinigung des Dibromids verlangen jedoch große Aufmerksamkeit und gehören zu den empfindlichsten Operationen in der ganzen Gruppe.

Bei der Übertragung der Reaktionsfolge auf das *Dianisalaceton* kann das Bromcarbinol als Zwischenprodukt nicht benutzt werden, da es, ebensowenig wie das Chlorcarbinol¹⁾, genügend beständig ist; es kann aber durch seinen *Methyläther*

ersetzt werden, der direkt aus der Quecksilberbromiddoppelverbindung bei der Zersetzung mit einer Lösung von Bromkalium in mäßig verdünntem Methylalkohol entsteht. In ganz ähnlicher Weise wie früher das Hydrochlorid des Ketochlorids,²⁾ läßt sich daraus das Dibromid als sehr beständiges, schön krystallisierendes Hydrobromid

erhalten. Die Isolierung des freien Ketodibromids dürfte den gleichen Schwierigkeiten wie die Darstellung des Ketochlorids beugen.

Das *Ketodibromid des p,p-Dimethoxybenzalacetophenons*

krystallisiert in prachtvollen, intensiv *citronengelben* Prismen, die auch bei Licht- und Feuchtigkeitsabschluß nicht sehr lange haltbar sind. Die Eigenfarbe des Körpers ist auf das ionogen gebundene Brom zurückzuführen, da sie sich allgemein auch bei den Chlorobromiden findet.³⁾ Die kürzlich⁴⁾ von Kehrman publizierte Vermutung, die gelbe Farbe des Triphenylbrom-

¹⁾ Diese Annalen **374**, 43 (1910).

²⁾ Diese Annalen **374**, 43 (1910).

³⁾ Über ihre theoretische Bedeutung vgl. diese Annalen **370**, 317 (1909).

⁴⁾ Diese Annalen **372**, 298 (1910).

methans sei durch eine in fester Lösung beigemengte gelbe chinoide Form verursacht, ist nicht haltbar, da eine entsprechende Form der Ketohalogenide violett wäre. Nur beim Triphenylmethan fällt die Eigenfarbe zufällig mit der Farbe der Komplexverbindungen zusammen.

Der Schmelzpunkt des Ketodibromids liegt auffallenderweise *tiefer* wie der des Chlorids; beide Körper bilden im übrigen isomorphe Mischungen.

Komplexverbindungen.

Das Ketobromid bildet zahlreiche gefärbte *Komplexverbindungen*, die, soweit sie in der Reihe der Chlorverbindungen Analoga haben, diesen im Aussehen, und größtenteils auch der Zusammensetzung, gleichen; es sind prachtvoll krystallisierende, violette Körper mit grüner oder stahlblauer, oft metallisch glänzender Oberflächenfarbe. Man kann im allgemeinen sagen, daß die gleichen Verbindungen in der Bromidreihe stabiler sind, also weniger leicht dissoziieren. Es gilt dies z. B. für das *Hydrobromid*, vor allem aber für das *Additionsprodukt mit Schwefeldioxyd*; dieses letztere kann, ähnlich wie bei dem Ketochlorid des Dianisalacetons,¹⁾ aus den Lösungen des Bromids in Petroläther gefällt werden und enthält ein Molekül Schwefeldioxyd. Damit ist in einem weiteren Fall der den gefärbten Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd zugrunde liegende Komplex isoliert. Besondere Beachtung verdient in dieser Hinsicht, daß auch das *Bromcarbinol* von Schwefeldioxyd unter ähnlichen Bedingungen als intensiv gefärbtes Öl gefällt wird,²⁾ so daß die für die gefärbten Lösungen der Chloride aus der Isolierung dieser Komplexe gezogenen Schlüsse³⁾ auch auf die gefärbten Lösungen der Carbinole ausgedehnt werden

¹⁾ Diese Annalen **374**, 44 u. 68 (1910).

²⁾ Ein gelb gefärbtes Additionsprodukt von Triphenylcarbinol mit Schwefeldioxyd erwähnt bereits Walden, vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2022 (1902).

³⁾ Diese Annalen **374**, 55 (1910).

müssen. Die Carbinole lassen sich danach nach der Beständigkeit ihrer Additionsprodukte ähnlich in eine Reihe ordnen, wie dies vor kurzem¹⁾ mit einigen Ketochloriden mit Hinsicht auf andere Komplexe geschah; am Ende stehen diejenigen Glieder, die auch in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst keine gefärbten Additionsprodukte zu bilden vermögen.

Perhaloide sind mit Brom und Jod dargestellt und eingehend bereits bei dem Ketochlorid²⁾ mit besprochen worden. Sie enthalten 2 Atome Brom bzw. 4 Atome Jod, sind auch im Vakuum beständig und dissoziieren in geringem Maße mit organischen Lösungsmitteln. Das Perbromid entsteht auch mit Phosphorpentabromid, das hier ebenfalls wie freies Brom reagiert, so daß die den Phosphorpentachloriddoppelverbindungen der Ketochloride entsprechenden Verbindungen in der Bromidreihe nicht dargestellt werden können.

Lösungen des *Sulfats*, und zwar identische, wie auf optischem Wege nachgewiesen werden konnte, entstehen sowohl aus dem Ketodibromid, wie aus dem Bromcarbinol mit konz. Schwefelsäure und bilden die charakteristische Erkennungsreaktion für alle Abkömmlinge des Bromids.

Sie sind prachtvoll rotviolett gefärbt, mit blauvioletttem Dichroismus und unterscheiden sich für das Auge nicht von entsprechenden Lösungen der Chlorid-

¹⁾ Diese Annalen **374**, 52 (1910).

²⁾ Vgl. S. 131.

derivate. Die optische Untersuchung ergibt jedoch eine Verschiebung des Absorptionsstreifens nach dem roten Ende des Spektrums um etwa $7\ \mu\mu$, die also auf den Ersatz von Chlor durch Brom zurückzuführen ist. Das etwas schwerer lösliche Sulfat kann aus Dimethylsulfatlösung krystallisiert erhalten werden; es wurde nicht analysiert, sondern nur qualitativ auf die Anwesenheit von Brom und Schwefelsäure geprüft; mit Alkohol tritt zunächst nur Schwefelsäure, kaum Bromwasserstoff aus.

Schließlich geben die gleichen Solventien, die das Ketochlorid unter Färbung aufzunehmen vermögen, auch mit dem Dibromid *gefärbte* Lösungen.

Umsetzung des Bromids mit Wasser, Methylalkohol und Eisessig.

In seinem Verhalten gegen *hydroxylhaltige Agentien* zeigt das Ketodibromid keinerlei prinzipielle Unterschiede gegenüber einem Ketochlorid; bei allen diesen Umsetzungen wird *ein* Bromatom gegen einen andern Rest ausgetauscht.

In Berührung mit der abgespaltenen Säure werden die Reaktionsprodukte, *Carbinol*, *Carbinolmethyläther* und *-acetat*, rasch zu Keton verseift.

Sämtliche drei Reaktionen sind in ihrem zeitlichen Verlauf verfolgt worden. Nach den im experimentellen Teil mitgeteilten Tabellen verlaufen beide Phasen der Reaktion unter gleichen Bedingungen rascher wie bei dem zugehörigen Chlorid.

Der *Brommethyläther*,

ist, als erster Vertreter dieser Klasse, ebenfalls dargestellt worden. Seine Isolierung begegnet den gleichen experimentellen Schwierigkeiten wie die des Chlormethyläthers, dem er übrigens in Aussehen und Verhalten, auch

hinsichtlich seiner Zersetzungserscheinungen, zum Verwechseln ähnelt. Nur hält bei der freiwilligen Zersetzung das gebildete Keton einen Teil des Bromwasserstoffs in Form des gefärbten, sehr beständigen Hydrobromids zurück. Auch in der Reihe der Bromide ist der Carbinolmethylläther des Dianisalacetons sehr viel beständiger.

Experimentelles.

p,p-Dimethoxyphenylcinnamethylbromcarbinol,

10 g scharf getrocknetes *p,p*-Dimethoxybenzalaceton¹⁾ werden in 50 ccm trockenem Benzol in der Hitze gelöst und mit 7 ccm (= 20 g = 2 Mol.) Phosphortribromid eine Stunde gekocht. Die Lösung nimmt hierbei eine eigentümlich dichroitische weinrote Färbung an. Man verdünnt jetzt mit 80 ccm Benzol, gibt 20 g feingepulvertes Quecksilberbromid zu und schüttelt im verschlossenen Kolben *sehr energisch* längere Zeit. Nach kurzem Aufkochen wird die Behandlung mit Quecksilberbromid noch zweimal, zuerst mit 10 g, dann mit 5 g wiederholt. Der dicke, grüne Brei, der die Quecksilberbromiddoppelverbindung des Ketodibromids neben überschüssigem Quecksilbersalz enthält, wird abgesaugt, *sehr* sorgfältig mit Benzol gewaschen und über Kali im Vakuum getrocknet; er hält sich bei Feuchtigkeitsausschluß monatelang unverändert. Zur weiteren Verarbeitung wurden stets drei Portionen vereinigt; es ist jedoch nicht ratsam, bereits bei der Einwirkung von Phosphortribromid größere Mengen auf einmal zu verarbeiten.

Die Benzolmutterlauge läuft zunächst blauviolett ab; die Waschflüssigkeit wird schließlich fast farblos. Zersetzt man das überschüssige gelöste Phosphorbromid mit Wasser und entfernt überschüssiges Quecksilber-

¹⁾ Es kann das rohe Keton verwendet werden, wie es bei der Kondensation direkt entsteht, vgl. die vorangehende Arbeit.

bromid mit Bromkaliumlösung, so erhält man eine braungelbe Lösung, der mit stark verdünnter Natronlauge eine Säure entzogen werden kann (konz. Lauge fällt das in ihr schwer lösliche Salz als gelbes Öl); das Benzol enthält jetzt nur noch sehr geringe Mengen organischer Substanz gelöst (1—2 g aus 30 g Keton), die als braunes Öl beim Abdestillieren zurückbleiben. Die organische Säure wird aus der Lösung ihres Natriumsalzes von Mineralsäuren als gelbliches Öl gefällt, das in viel Äther aufgenommen werden kann; es scheidet sich bei Konzentrieren der ätherischen Lösung bereits in der Hitze wieder ab. Aus 30 g Keton entstehen 3—4 g. Die Säure war nicht krystallisiert zu erhalten. Konz. Salzsäure zersetzt langsam in der Hitze. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure im Rohr wird reichlich Phosphorsäure gebildet. Die eigentümliche Substanz, die nach ihren Eigenschaften als organische Phosphorsäure angesprochen werden muß, wurde nicht weiter untersucht.

Zersetzung der Quecksilberbromiddoppelverbindung. Das feingepulverte, trockne Salzgemenge aus 30 g Keton wird *portionsweise* in alkoholfreiem Äther aufgeschlämmt und mit überschüssiger wäßriger Bromkaliumlösung (150 g Bromkalium in etwa 150 ccm Wasser) im Scheidetrichter durchgeschüttelt. Man verwendet im ganzen etwa 1 Liter Äther. Der Äther nimmt das Carbinol mit rotbrauner Farbe auf; eine stets auftretende halbfeste, dunkle Emulsion kann meist abgelassen werden; eventuell muß die ätherische Lösung durch Filtrieren davon getrennt werden. Man schüttelt zunächst nochmals mit frischer Bromkaliumlösung, dann wiederholt mit eisgekühlter, gesättigter Bicarbonatlösung, und trocknet nach Zugabe von etwa 10 ccm Benzol unter Lichtabschluß mit viel Kaliumcarbonat $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden, vorteilhaft unter Schütteln auf der Maschine. Vor dem Behandeln mit Bicarbonat sind alle Operationen tunlichst zu beschleunigen; bei der weiteren Verarbeitung müssen Säuren peinlichst ferngehalten werden. Die Ätherlösung wird

auf dem Wasserbad vorsichtig konzentriert und schließlich im Vakuum rasch bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert. Das als braunes Öl zurückbleibende Carbinol muß durch energisches Reiben mit Petroläther möglichst rasch zum Erstarren gebracht werden; ist die Operation gut verlaufen, so gelingt dies in wenigen Minuten. Die braungelbe, verfilzte Krystallmasse wird sofort aus Benzol-Petroläther in gelinder Wärme umkrystallisiert. Sie ist auch dann häufig noch etwas bräunlich gefärbt, aber zur Weiterverarbeitung auf Ketodibromid genügend rein. Ausbeute 25—30 Proz. des angewandten Ketons. Die Mutterlaugen liefern braune Öle, die nicht mehr krystallisieren, in der Hauptsache aber ebenfalls aus Carbinol bestehen dürften; sie geben mit konz. Schwefelsäure die violette Farbreaktion und liefern bei der Verseifung mit Alkohol und Mineralsäure reichlich Keton (vgl. später).

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther erhält man das Carbinol in blendend weißen, stark verfilzten, langen Nadeln, die trocken beim Reiben ungemein elektrisch werden und sich am Licht rasch violett färben. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther. Schmelzp. 83 bis 84° zu einer von Luftbläschen charakteristisch getrübbten Schmelze, die, wenige Grade höher erhitzt, Wasser abspaltet.

Das Carbinol zeigt, selbst im Vakuum und bei Lichtabschluß aufbewahrt, nur sehr beschränkte Haltbarkeit. Relativ am beständigsten sind noch die mit Benzol gereinigten Präparate, obwohl auch ihr Schmelzpunkt im Verlauf weniger Tage stark sinkt. Sie lassen sich jedoch nicht zur Analyse bringen, da, wie auch in ähnlichen Fällen beobachtet wurde,¹⁾ Benzol hartnäckig, offenbar als Krystallbenzol, festgehalten wird; dadurch erklärt sich auch seine konservierende Wirkung. Benzolfreie

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2705 (1907).

Präparate erhält man durch Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther; sie zeigen den gleichen Schmelzpunkt (nur einmal wurde ein um wenige Grade höherer, 87—88°, beobachtet), halten sich unverändert aber nur so kurze Zeit, daß sie nach vierstündigem Trocknen an der Pumpe analysiert werden mußten. Da der Körper schon durch seine physikalische Beschaffenheit schwer trocknet, erklären sich die Mängel der Analyse.

0,2045 g gaben 0,4413 CO₂ und 0,0978 H₂O.

0,2761 g „ 0,1477 AgBr.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₇ O ₈ Br	Gef.
C	58,45	58,85
H	4,87	5,31
Br	22,92	22,76

Konz. Schwefelsäure löst das Carbinol ohne Bromwasserstoffentwicklung mit rotvioletter Farbe; die Lösung zeigt blauvioletten Dichroismus und einen scharf begrenzten Absorptionsstreifen von 602—568,5 μ . Ebenso, und zwar sehr intensiv gefärbt ist die Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd; aus einer Lösung in einem Gemisch von Petroläther mit wenig Benzol fällt trocknes Schwefeldioxyd das Carbinol als intensiv blaues, goldiggrün schimmerndes Öl, offenbar ein Additionsprodukt.

Verseifung zu Keton. Sie gelingt am besten, wenn man das Carbinol in Methylalkohol löst und mit einer Spur Mineralsäure kurze Zeit erwärmt, oder länger bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Die Lösung wird vorübergehend weinrot, schließlich braun. Das beim Erkalten auskrystallisierende Keton enthält eine braune Verunreinigung, die recht schwer zu entfernen ist, den Schmelzpunkt aber wenig beeinflusst. In Eisessiglösung mit Phosphorsäure oder Schwefelsäure geht die Verseifung nicht glatt.¹⁾

¹⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2700 (1907) und diese Annalen 370, 353 Anm. (1909).

p,p-Dimethoxyphenylcinnamenyldibrommethan(Ketodibromid des *p,p*-Dimethoxybenzalacetophenons),

Es kann im wesentlichen auf die für die Darstellung des Dibenzalacetonechlorobromids früher gegebene Vorschrift verwiesen werden.¹⁾ Man verwendet das einmal umkrystallisierte, *gut ausgewaschene* Bromcarbinol (vgl. oben), und setzt solange Bromwasserstoff zu, bis die Lösung stark raucht. Jeder einfallende Tropfen erzeugt eine dunkle Wolke, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Die Farbe der Lösung schwankt, je nach der Konzentration des überschüssigen Bromwasserstoffs, zwischen rein grün und einem schwer zu beschreibenden hellgrünlichen Ton in der Durchsicht, der von weinrotem Dichroismus begleitet ist; unreines Carbinol gibt violette Lösungen. Nach beendeter Operation genügt einstündiges Stehenlassen über dem Trockenmittel; man konzentriert, ohne vorher zu filtrieren, im Vakuum auf die Hälfte bis höchstens ein Drittel, schüttelt zur Entfernung der letzten Reste von Bromwasserstoff kurz mit etwas gebranntem Kalk, der sich hierbei schwach blau anfärbt, filtriert unter Feuchtigkeitsabschluß und destilliert im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur den Rest des Lösungsmittels ab. Das als grünes Öl zurückbleibende Bromid wird mit Petroläther überschichtet und geimpft;²⁾ es erstarrt vollständig bei längerem Stehen in der Kälte im gut verschlossenen Gefäß. Ölige Anteile treten nur bei schlecht verlaufener Operation (Verwendung ungenügend gereinigten Carbinols) auf; man kann sie meist durch Abfließenlassen trennen. Ausbeute quantitativ. Umzukrystallisierende Präparate müssen, wie auch sämtliche Lösungsmittel, Gefäße, Filter usw. *scharf* getrocknet sein.

¹⁾ Diese Annalen 370, 347 (1909).

²⁾ In Ermangelung von Dibromid können auch Krystalle des zugehörigen Ketochlorids dazu verwendet werden.

Zur Reinigung löst man bei gewöhnlicher Temperatur in *wenig* gereinigtem Schwefelkohlenstoff, fällt beigemengte Verunreinigungen durch Petrolätherzusatz als dunkles Öl aus, schüttelt kurz mit *frisch geglühter* Tierkohle und filtriert unter Feuchtigkeitsabschluß. Das Verfahren verlangt einige Erfahrung. Bei richtig bemessener Menge des Schwefelkohlenstoffs bleibt das Bromid in Lösung, da es nur langsam krystallisiert; andernfalls wird es durch den Petrolätherzusatz ebenfalls ölig gefällt. Es empfiehlt sich, zunächst eher zuviel Öl auszufällen und durch *tropfenweisen* Zusatz von Schwefelkohlenstoff das Bromid wieder zu lösen; Überschuß an Schwefelkohlenstoff wirkt ebenfalls nachteilig, da zuviel Bromid in Lösung bleibt. Sind die Verunreinigungen nicht vollständig entfernt worden, so scheiden sie sich vor dem Bromid als Öl ab und hindern seine Krystallisation. Bei richtig geleiteter Operation ist die filtrierte Lösung rein hellcitronengelb und darf sich schwach erst auf Zusatz reichlicher Mengen Petroläther trüben. Man läßt mehrere Stunden, zunächst bei etwa 20°, schließlich bei 0° stehen; das Bromid krystallisiert *langsam* in prachtvollen citronengelben, dicken, radial angeordneten Prismen. Bei zu rascher Abkühlung kann ölige Abscheidung eintreten; die Mutterlaugen scheiden beim Abdestillieren das wenige in Lösung Gebliebene ebenfalls zunächst als hellgrünes Öl ab. Das reine Bromid schmilzt bei 64° zu einer grünen Schmelze, die bei längerem Stehen unter Petroläther wieder krystallisiert. Ohne Veränderung nur löslich in hydroxylfreien Lösungsmitteln, und zwar leicht in allen mit Ausnahme von Petroläther.

0,2208 g gaben 0,4027 CO₂ und 0,0804 H₂O.

0,3015 g „ 0,2744 AgBr.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₆ O ₂ Br ₂	Gef.
C	49,51	49,74
H	3,88	4,05
Br	38,83	38,73

Das Bromid färbt sich, selbst im Vakuum unter Lichtabschluß aufbewahrt, oberflächlich braun; solche im Schmelzpunkt kaum veränderten Präparate sind durch einmaliges Umkrystallisieren wieder zu reinigen; dabei bleibt eine rote flockige Verunreinigung unlöslich zurück. Die Schmelzpunkte von Gemischen mit dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Ketochlorid des Ketons liegen *zwischen* denen der reinen Substanzen (Gemeenge mit wenig Chlorid [77°]: Schmelzp. 64—65°, Gemeenge ungefähr gleicher Teile: Schmelzp. 65—67°. Die Gemeenge waren durch Zusammenreiben hergestellt).¹⁾

Komplexverbindungen des Dibromids.

a) Mit Metallsalzen.

Bromid und Quecksilberbromid, $C_{17}H_{16}O_2Br_2 \cdot 3HgBr_2$. 3 g (= über 4 Mol.) Quecksilberbromid wurden in 150 ccm absolutem Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von 0,7 g Bromid versetzt. Die Verbindung fällt momentan als voluminöse, aus feinen Nadelchen bestehende, violette Krystallmasse; die Mutterlauge enthält kein Bromid mehr. Das mit Äther gut gewaschene Salz wurde nach dem Trocknen im Vakuum direkt analysiert. Es ist bei Feuchtigkeitsausschluß vollkommen haltbar.

0,4362 g gaben 0,2010 HgS.²⁾

0,3241 g „ 0,3250 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2Br_2 \cdot 3HgBr_2$	Gef.
Hg	40,21	39,72
Br	42,89	42,67

Das Salz entsteht als Zwischenprodukt bei der Darstellung des Bromcarbinols (vgl. oben); es ist zum Nachweis auch geringer Mengen des Bromids vorzüglich geeignet; die Lösung des Bromcarbinols bleibt auf Zugabe von Quecksilberbromid vollkommen farblos und klar.

Bromid und Zinntetrabromid. Die kaltgesättigte Chloro-

¹⁾ Vgl. diese Annalen **370**, 341 (1909).

²⁾ Über die Ausführung vgl. die vorangehende Arbeit.

formlösung des Metallbromids fällt das Dibromid als tief violette, ölige, an der Gefäßwand goldglänzende Masse.

b) Mit Halogenen.

Perbromid, $C_{17}H_{16}O_2Br_2 \cdot Br_2$. In einer etwa 3 prozentigen gekühlten Lösung des Dibromids in Schwefelkohlenstoff erzeugt eine verdünnte Brom-Schwefelkohlenstofflösung beim Eintropfen sofort eine grüne, krystallinische Fällung. Zur Darstellung des Perbromids wurde umgekehrt die Lösung des Dibromids zu überschüssigem ($2\frac{1}{2}$ —3 Mol.), mit Schwefelkohlenstoff verdünntem Brom zugegeben; das Bromid fällt sofort als mattgrüner, voluminöser Krystallbrei, der im geschlossenen Apparat¹⁾ abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff gut gewaschen und zunächst in einem scharf getrockneten Luftstrom, dann im Vakuum über Chlorcalcium und Olivenöl getrocknet wurde. Schmelzp. 128—130°, unter Zersetzung, abhängig von der Art des Erhitzens. Die Mutterlauge enthielt, nach der Prüfung mit konz. Schwefelsäure und Quecksilberbromid zu schließen, trotz des vorhandenen Bromüberschusses noch geringe Mengen Dibromid; reiner Schwefelkohlenstoff löst etwas mit gelber Bromfarbe, also unter Dissoziation.

- Ia. 0,2277 g gaben 0,2933 AgBr (nach Carius).
 b. 0,2150 g „ 0,2769 AgBr („ „).
 II. 0,2373 g „ 0,3086 AgBr.

	Ber. für	Gef.		
	$C_{17}H_{16}O_2Br_4$	Ia	Ib	II
Br	55,94	54,81	54,81	55,34

Substanz Ib hatte drei weitere Tage im Vakuum gestanden. Eine Abspaltung von Brom tritt also nicht ein; tatsächlich ist das Perbromid trocken vollkommen haltbar. Substanz II wurde durch dreitägiges Stehen und darauffolgendes zweistündiges Erwärmen mit einer Mischung von 50 ccm Eisessig, 3 ccm Wasser und 8 ccm sirupdicker Phosphorsäure, in die längere Zeit Schwefel-

¹⁾ Über die Ausführung vgl. S. 145 Anm.

dioxyd eingeleitet war, zersetzt; als Gefäß diente ein mit eingeschliffenem Steigrohr und Wassersperrung versehener Kolben. Die Aufarbeitung entsprach früheren Vorschriften.¹⁾ Das erhaltene Keton war halogenfrei (Schmelzpunkt des Rohproduktes 94—98°). Die Bestimmung des Perbroms, die durch Zersetzen mit Äther und wäßriger Jodkaliumlösung und Bestimmung des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat versucht wurde, gab wechselnde, stets zu hohe Werte, da das Ketodibromid selbst unter diesen Bedingungen aus Jodkalium Jod ausscheidet. Schüttelt man seine Schwefelkohlenstofflösung mit wäßriger Jodkaliumlösung, so erhält man direkt Krystalle des im folgenden beschriebenen Perjodids, indem ein Teil das zuerst ausgeschiedene Jod bindet.

Perbromid, und kein Doppelsalz, entstand auch beim Zusammengeben molekularer Mengen *Phosphorpentabromid* und Ketodibromid in Chloroformlösung. Der ausfallende dunkelgrüne Niederschlag schmolz unter Zersetzung bei 124—125° und war *phosphorfrei*. Zur Prüfung wurde mit Äther und Wasser zersetzt und in der wäßrigen Flüssigkeit auf Phosphorsäure geprüft.

Perjodid, $C_{17}H_{16}O_2Br_2J_4$. Es wird als schön grüner, krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn in der für die Darstellung des Perbromids gegebenen Vorschrift mit Jod statt Brom gearbeitet wird. Das Verhalten ist völlig das des Perbromids. Schmelzp. 104—106° unter Zersetzung.

I. 0,2183 g gaben 0,3082 AgJ + AgBr (nach Carius)
= 0,2024 AgCl.

II. 0,2411 g gaben 0,3397 AgJ + AgBr (nach Carius)
= 0,2227 AgCl.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{17}H_{16}O_2Br_2J_4$	I	II
Br	17,40	18,70	18,16
J	55,21	52,54	53,06
AgJ + AgBr	$\left\{ \begin{array}{l} \text{I. 0,3127 g} \\ \text{II. 0,3449 g} \end{array} \right.$		

¹⁾ Vgl. diese *Annalen* 370, 345 und 353 (1909).

Substanz II hatte drei weitere Tage im Vakuum gestanden. Eine glatte Zersetzung mit Eisessig-Phosphorsäure gelang nicht; ebenso scheiterte aus den angeführten Gründen die Bestimmung des Perjods allein.

c) Mit Säuren und Säurederivaten.

Sulfat,

Konz. Schwefelsäure löst unter Bromwasserstoffentwicklung zu einer charakteristischen, rotviolett-blauviolett dichroitischen Flüssigkeit; konzentrierte Lösungen scheinen in der Durchsicht nur rot. Die Lösung zeigt einen scharf begrenzten Absorptionsstreifen von 602 bis 568,5 $\mu\mu$. Man erhält das Sulfat in grünen feinen metallglänzenden Nadelchen, wenn man die intensiv gefärbte Lösung des Bromids in Dimethylsulfat mit konz. Schwefelsäure versetzt; die gut mit Dimethylsulfat, dann mit Benzol gewaschenen, trocken recht beständigen Krystalle werden beim Erwärmen mit Eisessig rasch verseift; dabei wird Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure frei. Übergießt man mit Alkohol, fällt sofort mit Wasser und äthert aus, so enthält die wäßrige Flüssigkeit Schwefelsäure, Bromwasserstoff nur spurenweise, während die organische Substanz noch die violette Schwefelsäurereaktion gibt, offenbar also aus Bromcarbinol besteht. Danach sind die Krystalle ein Sulfat obiger Formel, vielleicht in Verbindung mit weiteren Molekülen Schwefelsäure, das auch in den Lösungen in überschüssiger Säure enthalten sein muß.

Hydrobromid, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2 \cdot \text{HBr}$. Das Ketobromid färbt sich beim Überleiten von trockenem Bromwasserstoff grün; die Gewichtszunahme ist jedoch gering, da die derben Krystalle nicht fein genug zerkleinert werden können. Zur Darstellung des Hydrobromids muß man in Lösung arbeiten: etwa 1 g Dibromid wird in 5–10 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst; nach Zugabe von viel trockenem

Petroläther sättigt man bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoff. Es entsteht zuerst eine wolkige, violette Trübung; allmählich setzen sich stahlbau glänzende, schwere Nadelchen des Hydrobromids ab. Man dekan- tiert im geschlossenen Apparat, wäscht wiederholt mit niedrigst siedendem Petroläther (Siedep. 25—40°) nach und trocknet $\frac{3}{4}$ Stunden an der Pumpe. Die etwas matt gewordenen Krystalle werden in einem Filtergläschen mit trockenem Bromwasserstoff behandelt, wobei sie ihren Glanz wieder erhalten, und nach kurzem Überleiten von Luft im geschlossenen Gefäß gewogen und im Tiegel durch Glühen mit Kalk zersetzt. Schmelzp. 90—95°, jedoch beginnt die Substanz bereits zwischen 50 und 60° zu sintern.

0,3115 g gaben 0,3566 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{17}O_2Br_3$	Gef.
Br	48,68	48,71

Das Hydrobromid ist selbst bei Gegenwart über- schüssigen Bromwasserstoffs in Petroläther farblos, d. h. unter Dissoziation löslich; solche farblose Lösungen geben einen grünen Verdunstungsrückstand. Benzollösungen des Ketobromids färben sich beim Sättigen mit Brom- wasserstoff grün; das Hydrobromid scheidet sich jedoch nicht aus.

Konz. wäßrige Salz- und Salpetersäure nehmen das Dibromid aus seiner Benzollösung mit intensiv violetter Farbe auf; mit Salpetersäure scheidet sich ein schwer lösliches Nitrat in stahlblauen Nadeln ab. Ebenso ent- stehen blaugrün gefärbte, krystallisierte unlösliche Niederschläge mit Lösungen von Chlorzink, Eisenchlorid und Quecksilberchlorid in konz. Salzsäure. Verdünnte 20 prozentige Säuren nehmen das Bromid nicht mehr auf. Versuche, das Absorptionsspektrum der violetten Lösung in konz. Salzsäure zu bestimmen, scheiterten, da die hinreichend dünnen Lösungen sich zu rasch ver- ändern.

Additionsprodukt mit Schwefeldioxyd, $C_{17}H_{16}O_2Br_2 \cdot SO_2$. Das Bromid färbt sich beim Überleiten von trockenem Schwefeldioxyd intensiv grün, selbst noch bei einer Temperatur von 30° . Das Additionsprodukt scheidet sich unter den früher angegebenen¹⁾ Bedingungen in blaugrünen, goldgrün glänzenden Krystallen aus der farblosen Lösung allmählich ab; die Fällung bleibt unvollständig; die Mutterlauge gibt noch ziemlich stark die Reaktionen des Bromids. Die größere Unbeständigkeit der Verbindung bedingt gegen früher Abänderungen in der weiteren Behandlung. Der Niederschlag wurde im geschlossenen Apparat zweimal rasch mit niedrigst siedendem Petroläther (Siedep. $25-40^\circ$) dekantiert, einige Minuten an der Pumpe getrocknet, um ein Umfüllen zu ermöglichen, schließlich durch einstündiges Überleiten von Schwefeldioxyd von den Resten des Lösungsmittels befreit. Ein auch nur kurzes Überleiten von Luft vor dem Abwägen verbot sich, da die Krystalle sofort matt wurden. Zur Analyse wurde durch Schütteln mit Äther und sehr verdünnter Natronlauge zersetzt und in der mit Hypochlorit oxydierten alkalischen Lösung die Schwefelsäure bestimmt. Die Ätherlösung gab die Reaktionen des Bromcarbinols, lieferte aber bei wiederholten Versuchen keine Krystalle. Die folgenden Analysen beziehen sich auf verschiedene Präparate.

I. 0,5960 g gaben 0,3322 $BaSO_4$.		
II. 0,5774 g „ 0,3546 $BaSO_4$.		
Ber. für	Gef.	
$C_{17}H_{16}O_2Br_2$	I	II
+ 1 SO_2 : S = 6,72	7,65	8,43
+ $1\frac{1}{2}SO_2$: S = 9,44		

Beim Aufbewahren im Vakuum über Kali spaltet sich die Verbindung nicht glatt in ihre Komponenten, sondern scheint sich unter Braunfärbung in anderer Richtung zu zersetzen.

¹⁾ Vgl. diese Annalen **374**, 69 (1910).

Thionychlorid gibt mit der Schwefelkohlenstofflösung des Ketobromids eine Fällung.

Phosphortribromid und *Acetylbromid* fällen nicht, färben nur schwach grünlich, wohl bedingt durch vorhandenen Bromwasserstoff.

Nitrile (Benzylcyanid, Acetonitril, Benzonitril) lösen mit hellblauer Farbe.

Dimethylsulfat gibt auch bei Abwesenheit freier Schwefelsäure eine sehr intensiv gefärbte, blauviolette Lösung, die im Farbton der Lösung des Sulfats in überschüssiger Schwefelsäure entspricht.

Umsetzungen des Ketobromids mit hydroxylhaltigen Agentien.

Die Versuche umfassen die Einwirkung von Wasser, Eisessig und Methylalkohol. Da sie als Parallelversuche zu dem Verhalten des in der vorangehenden Abhandlung beschriebenen Dichlorids durchgeführt sind, kann teilweise wörtlich auf die dort gegebene Beschreibung zurückverwiesen werden.

a) *Einwirkung von Wasser.*

Versuch I wurde mit 0,2053 g in 150 ccm Äther und etwa 125 ccm Wasser gesondert durchgeführt.

Versuche II—V: 1,0388 g Substanz in 150 ccm Äther und 225 ccm äthergesättigtes Wasser. Temperatur 20°.

	Substanz g	Zeit Min.	Verbrauch 0,10634 n-NaOH ccm	Gefunden Br Proz.	Berechnet Proz.
I	0,2053	etwa 2	4,25	17,63	} 1 Br = 19,41
II	0,1154	„ 15	2,70	19,90	
III	0,1154	„ 30	2,65	19,53	
IV	0,1154	„ 60	2,60	19,17	
V	0,1154	„ 180	2,65	19,53	

Aus der Ätherlösung konnte krystallisiertes Bromcarbinol isoliert werden. Schmelzp. 78—79°.

Reines Carbinol entsteht auch bei der Einwirkung von mit Kieselguhr verriebenem Silberoxyd¹⁾ auf die ätherische Lösung des Bromids. Schütteldauer: $\frac{1}{4}$ Stunde. Schmelzpunkt (nach einmaligem Umkrystallisieren) 81 bis 82°. Ausbeute: 0,5 g aus 1 g Bromid.

b) *Einwirkung von Eisessig.*

Versuch 1 ist aus experimentellen Gründen gesondert durchgeführt. Versuche 2—5 (1,9460 g in 200 ccm) und 6—8 (0,8359 g in 100 ccm) bildeten zwei getrennte Versuchsreihen, die nicht ganz aufeinander stimmen; nach früheren Mitteilungen²⁾ dürfte der Grund in Temperaturdifferenzen zu suchen sein. Die Versuche sind nicht im Thermostaten durchgeführt.

Zeit Stunden	Substanz	Verbrauch n_{10} -AgNO ₃ -Lösung ccm	Br gefunden Proz.	Br berechnet Proz.
etwa $\frac{1}{60}$	0,2183	5,85	21,44	} für 1 Br: 19,41 „ 2 Br: 38,83
$\frac{1}{4}$	0,4865	12,55	20,64	
1	0,4865	12,55	20,64	
3	0,4865	14,11	23,20	
$8\frac{1}{2}$	0,3892	14,28	29,35	
25	0,3344	11,93	28,54	
56	0,3344	13,80	33,01	
170	0,1254	5,71	36,43	

Die Farbe der Eisessiglösung, die ursprünglich einer dünnen Permanganatlösung gleicht, geht mit dem Fortschreiten der Reaktion über rotgrüne und rotgelbe dichroitische Mischfarben, die in späteren Stadien Fluoreszenzerscheinungen ähneln, in braungelb über. Damit parallelgehend ändert sich die Schwefelsäurereaktion des Reaktionsprodukts von violett nach dem rotgelb der Oxoniumsalze des Ketons.

¹⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2698 (1907) und 42, 1818 (1909).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1816f. (1909). Die Versuche sind vor diesen, die ursprüngliche Auffassung von Straus und Ecker über die Umsetzung der Ketohalogenide mit Eisessig berichtigenen Beobachtungen ausgeführt worden.

c) *Einwirkung von Methylalkohol.*

Zeit Minuten	Substanz	Verbrauch n/10-KOH-Lösung	Br gefunden Proz.	Br berechnet Proz.
1—2	0,5884	—	19,70	} für 1 Br: 19,41 „ 2 Br: 38,83
60	0,2139	7,47	27,93	
180	0,2139	9,96	37,24	
480	0,2139	10,54	39,42	

Versuch 1 ist aus experimentellen Gründen gesondert ausgeführt worden; das Halogen wurde in diesem Fall gewichtsanalytisch bestimmt. Gef. AgBr 0,2724 g. Versuche 2—4 bilden eine Versuchsreihe (1,0697 g in 100 ccm). Temperatur 14—16° (bei Versuch 4 schließlich auf 20° gestiegen). Die ursprünglich rein violette Schwefelsäurereaktion des Umsetzungsprodukts (Versuch 1) geht schließlich in die des Ketons über. Die weitere Verseifung des primär gebildeten Methyläthers verläuft schneller wie bei den entsprechenden Chlorderivaten¹⁾; bei Versuchen, welche die erste Stufe der Reaktion festhalten wollen, muß daher für möglichst rasche Mischung bei der Zugabe des Alkohols gesorgt werden; auch arbeitet man besser in der Verdünnung 1:150.

Die Reaktion ermöglicht eine glatte Überführung des Ketodibromids in Keton; sie verläuft in der Wärme und bei größerer Konzentration sehr viel rascher: 0,4 g Dibromid wurden mit 5 ccm Methylalkohol 2 Minuten gekocht. Beim Abkühlen krystallisierte reines Keton. (Schmelzp. 100—101°, Mischprobe. Ausbeute 0,2 g).

Methyläther des p,p-Dimethoxyphenylcinnamenylbromcarbinols,

Der Äther ist das erste Einwirkungsprodukt von Methylalkohol auf das Ketobromid und kann unter genau den gleichen Kautelen isoliert werden, wie sie ausführ-

¹⁾ Vgl. S. 153.

lich in der voranstehenden Arbeit für den zugehörigen Chlormethyläther beschrieben sind. Er bildet glänzende farblose Blättchen, die bei $39\frac{1}{2}$ — $40\frac{1}{2}^{\circ}$ ohne Zersetzung schmelzen.

0,2442 g gaben 0,5336 CO_2 und 1154 H_2O .

0,2712 g „ 0,1369 AgBr .

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Br}$

Gef.

C	59,50	59,59
H	5,23	5,25
Br	22,04	21,48

Konz. Schwefelsäure löst ohne Bromwasserstoffentwicklung mit der für die Abkömmlinge des Ketobromids charakteristischen violetten Farbe. Der Brommethyläther zeigt die gleiche unberechenbare spontane Zersetzung wie der Chlormethyläther, auch unter genau denselben äußeren Erscheinungen; das ebenfalls braune, feste, primäre Umwandlungsprodukt ist jedoch nur zum Teil reines Keton. Ein überwiegender Anteil schmolz über 120° unter Zersetzung, nur die kleinere Hälfte bei etwa 96° .¹⁾ Beim Übergießen mit Alkohol wurde die Substanz momentan hell unter schwacher Gasentwicklung und ging in reines Keton über (Schmelzp. 101 — 102°).

Der Methyläther entsteht nicht aus dem Bromcarbinol mit Methylalkohol in der Kälte; aus einer 10 prozentigen Lösung, die 24 Stunden bei Winterkälte gestanden hatte, wurde nur Carbinol zurückgewonnen.

Methyläther des p,p-Dimethoxydicinnamenylbromcarbinols,²⁾

5 g Dianisalacetone werden in 100 ccm Benzol gelöst und mit 10 g Phosphortribromid (= 2 Mol.) $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht.³⁾ Die grüne Schwefelsäurereaktion der Lösung

¹⁾ Das Präparat hatte 2 Tage an der Luft gelegen.

²⁾ Die Versuche sind als Orientierung *vor* der Ausarbeitung der gleichen Reaktion beim Dimethoxybenzalacetophenon ausgeführt und tragen einen vorläufigen Charakter.

³⁾ Gibt man Phosphortribromid (2 Mol.) zur siedenden *ätherischen* Lösung von Dianisalacetone (1 g in 400 ccm abs. Äther), so

verstärkt sich bei weiterem Kochen nicht mehr. Die Einwirkung geht also viel rascher wie bei dem Keton der Benzalacetophenonreihe. Man kocht mit 15 g fein gepulvertem trockenem Quecksilberbromid kurz auf und schüttelt sehr energisch; das Quecksilberbromid verwandelt sich dabei in eine prachtvoll grüne Verbindung, in der nach Analogie ein Komplex mit dem Ketodibromid des Ketons vorliegen dürfte. Die Schwefelsäurereaktion der Verbindung ist ein reines Blau, deutlich grünstichiger für das Auge wie diejenige des zugehörigen Keto-chlorids.¹⁾

Die Zersetzung mit wäßriger Bromkaliumlösung, die das Bromcarbinol liefern sollte, gab kein krystallisierendes Reaktionsprodukt; wohl aber gelang die direkte Überführung mit Methylalkohol in den *Methyläther*, die in der Reihe des Benzalacetophenons wegen der Unbeständigkeit dieses Körpers fehlschlug. Zur Zersetzung diente eine Lösung von Bromkalium in 66 prozentigem Methylalkohol (100 g Bromkalium in 300 ccm Wasser und 600 ccm Alkohol). Das Quecksilbersalz löst sich beim Schütteln rasch und fast vollständig. Man fällt mit Wasser, nimmt in Äther auf, wäscht mit Wasser, Bromkalium- und Bicarbonatlösung und trocknet über Natriumsulfat. Der Rückstand krystallisiert direkt. Ausbeute:

fällt das *Monohydrobromid* des Ketons quantitativ als dunkelrot-violetter Niederschlag aus. Es wird unter Feuchtigkeitsabschluß filtriert, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Schmelzp. 162—164° (Zers.). Der zur Bildung notwendige Bromwasserstoff muß von einer Umsetzung des Phosphorbromids mit Äther stammen. Zur Analyse wurde durch Erwärmen mit Wasser zersetzt; dabei entsteht halogenfreies Dianisal-aceton (Schmelzp. 128°). Im Filtrat wurde das Halogen bestimmt.

0,3476 g gaben 0,1730 AgBr.

Ber. für $C_{19}H_{18}O_3 \cdot HBr$

Gef.

Br

21,33

21,18

Die Substanz ist phosphorfrei. Konz. Schwefelsäure löst mit der rotvioletten Farbreaktion des Ketons.

¹⁾ Vgl. diese Annalen 374, 67 (1910).

40—50 Proz. des Ketons. Zur Reinigung löst man in kaltem Äther, setzt Methylalkohol zu und saugt an der Pumpe den Äther ab. Der Methyläther krystallisiert in schneeweißen Blättchen. Schmelzp. 102—103° ohne Zersetzung.

0,2484 g gaben 0,5607 CO₂ und 0,1222 H₂O.

0,2997 g „ 0,1458 AgBr.

	Ber. für C ₂₀ H ₂₁ O ₃ Br	Gef.
C	61,70	61,56
H	5,40	5,46
Br	20,57	20,70

Die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure ist mit der des Quecksilberbromiddoppelsalzes (s. oben) identisch. Methylalkoholische Salzsäure verseift rasch zu Dianisal-aceton. Der Methyläther ist lichtempfindlich; er färbt sich am Licht tief blauviolett.

Tropft man die konzentrierte ätherische Lösung des Methyläthers in etwa 1/2 Liter Ligroin unter gleichzeitigem Durchleiten von trockenem Bromwasserstoff¹⁾, so fallen grüne, prachtvoll blauschimmernde Nadeln, wohl das Hydrobromid des Ketodibromids; sie zeigen ebenfalls die grünblaue Farbreaktion mit Schwefelsäure. Aus ihnen muß in ähnlicher Weise das freie Ketodibromid zu gewinnen sein, wie es für die entsprechenden Chlorverbindungen früher beschrieben wurde.²⁾

Dibenzalacetone und Bromide des Phosphors.

Phosphorpentabromid. Schüttelt man das Bromid (1 Mol.) mit einer Schwefelkohlenstofflösung des Ketons in der Kälte, so löst es sich in wenigen Minuten. Die Schwefelsäurereaktion der Lösung ist *schwach gelb*; sie enthält ausschließlich das Dibromid des Ketons.³⁾ Schmelzpunkt (aus Äther krystallisiert) 160—161° (Zersetzung) (Vorländer: 163° Zersetzung). Es wurde mit Brom in Chloro-

¹⁾ Vgl. diese Annalen 374, 62 (1910).

²⁾ a. a. O.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1498 (1903).

formlösung in das Tetrabromid übergeführt. Schmelzpunkt 210—211° (Zersetzung).

Die folgenden Versuche sind mit Anlehnung an die Bildung des Ketochlorids aus dem gefärbten Bishydrochlorid des Ketons¹⁾ angestellt worden: Die Lösung von 3 g Keton in 50 ccm Schwefelkohlenstoff wurde bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt; ein primär entstehender gelber Niederschlag löst sich dabei mit roter Farbe. 5,5 g Phosphorpentabromid (= 1 Mol.) lösten sich bei öfterem Umschütteln innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde. Nach längerem Stehen wurde das Lösungsmittel ohne Rücksicht auf ausgeschiedene Krystalle abgesaugt. Das farblose, mit Äther gewaschene Reaktionsprodukt (4 g, Schmelzp. 129—131° Zersetzung) krystallisierte aus Alkohol in weißen Nadelchen vom Schmelzp. 136° (Zersetzung), entfärbte kein Brom, war unlöslich in konz. Schwefelsäure und identisch mit dem Dibromadditionsprodukt des farblosen Monohydrobromids des Ketons.²⁾ Den gleichen Verlauf nimmt die Reaktion mit Äther als Lösungsmittel, nur wurden daneben geringe Mengen eines niedriger schmelzenden Bromids isoliert.

In beiden Fällen wirkt also Phosphorpentabromid auf die ungesättigten Ketone wie freies Brom.

Phosphortribromid. 10 g fein gepulvertes Keton bleiben mit 14 g Phosphortribromid (= $1\frac{1}{6}$ Mol.) und 50 ccm Schwefelkohlenstoff etwa 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Mengenverhältnisse und Reaktionsdauer sind aus zahlreichen Versuchen als die günstigsten ausgewählt. Das Keton geht nach einiger Zeit in Lösung. Die Lösung gibt schließlich eine intensive, blauviolette Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure, die der des Ketochlorids gleicht; mit Quecksilberbromid entsteht keine gefärbte Komplexverbindung. Dampft man im Vakuum ein, so bleibt ein zähes, rotgelb gefärbtes Öl zurück, aus

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 583 (1905) u. 39, 2979 (1906).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3368 (1904).

dem nichts zu isolieren war. Man verdünnt deshalb nach beendeter Einwirkung etwas und bromiert unter Kühlung, bis die Bromfarbe bestehen bleibt; die violette Schwefelsäurereaktion ist dann verschwunden. Die Lösung wird jetzt mit Äther verdünnt — dabei scheiden sich meist geringe Mengen des Ketontetrabromids ab — und solange mit öfters erneuerter, stark verdünnter Natronlauge, am besten auf der Maschine, geschüttelt, bis diese nichts mehr aufnimmt. Sie enthält eine Säure, die von konz. Lauge in Form eines gelben, öligen Natriumsalzes gefällt wird, sich also ganz ähnlich verhält, wie das bei der Darstellung des Dimethoxybenzalacetophenonketobromids entstehende Nebenprodukt. Aus der getrockneten und konz. ätherischen Lösung scheidet sich ein Gemenge krystallisierter Bromide ab. Ausbeute 40 bis 60 Proz. des angewandten Ketons, entsprechend etwa 15 Proz. der Theorie unter Zugrundelegung der unten gegebenen Zusammensetzung. Durch fraktionierte Krystallisation aus Chloroform läßt sich als Hauptprodukt ein in schönen, derben, meist etwas rötlichen Prismen krystallisierendes Bromid vom Schmelzp. 170° (Zers.) isolieren.

0,4348 g gaben 0,6011 CO_2 und 0,0962 H_2O .

0,2835 g „ 0,4009 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Br}_4$	Gef.
C	37,92	37,70
H	2,60	2,46
Br	59,47	60,18

Danach liegt das Dibromid des Ketodibromids

vor. Zinkstaub wirkt auf die Benzollösung auch in der Siedehitze nicht ein; setzt man jedoch etwa $\frac{1}{5}$ Volumen Methylalkohol zu, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Reaktion statt; die Lösung gibt jetzt eine intensive violette Farbreaktion wie die Abkömmlinge des Ketochlorids. Ähnlich wirkt aktiviertes Aluminium auf die Suspension des feingepulverten Bromids in Methyl-

alkohol;¹⁾ dieses geht während der Reaktion in Lösung. Nach beiden Methoden waren bei vorläufigen Versuchen die Reaktionsprodukte nicht krystallisierende Öle; bei der Verseifung mit Alkohol und Mineralsäure entstand Dibenzalaceton (Schmelzp. 110,5⁰) neben öligen Nebenprodukten. Demnach ist durch Eliminierung von Brom und gleichzeitigem Ersatz des reaktionsfähigen Bromatoms gegen Methoxyl Brommethyläther, wenn auch nicht sehr glatt, gebildet worden.

Wurden Lösungen des Dibenzalacetons in Schwefelkohlenstoff oder Benzol mit Phosphortribromid gekocht, so war vorübergehend ebenfalls die Bildung von Ketodibromid durch die violette Schwefelsäurereaktion nachzuweisen. Nach dem allmählichen Verschwinden der Reaktion zu schließen, muß das Dibromid aber weiter verändert werden.

Herrn Dr. G. Lutz, der mich bei dieser Arbeit auf das geschickteste unterstützte, möchte ich auch an dieser Stelle aufrichtig für seine Mitarbeit danken.

3. Über das Chlorobromid des *p,p*-Dimethoxybenzalacetophenons;

von *Fritz Straus*.

(In Gemeinschaft mit *Georg Lutz* und *Jean B. Krier*.)

Die wesentlichen Resultate der Arbeit, die eine Darstellung des Chlorobromids auf zwei verschiedenen Wegen anstrebte, finden sich bereits in der Einleitung. Die *Bildung des Chlorobromids aus Bromcarbinol und Salzsäure*,

¹⁾ Vgl. diese Annalen 374, 72 (1910).

ist der früher ausgearbeiteten Methode¹⁾ nachgebildet; sie verläuft, wenn man nur einen Überschuß an Salzsäure tunlichst vermeidet, recht glatt und bietet an und für sich wenig Bemerkenswertes.

Sehr viel größeren experimentellen Schwierigkeiten begegnete die zweite der durchzuführenden Reaktionsfolgen, die *Umsetzung des Chlorcarbinols mit Bromwasserstoff*,

Die Ursache liegt in der gleichen Nebenreaktion, die sich auch in den früheren Fällen schon störend bemerkbar machte, der weiteren Umwandlung primär gebildeten Chlorobromids mit Bromwasserstoff in Ketodibromid. Nur tritt diese Umsetzung hier sehr viel rascher und bei sehr viel geringerer Konzentration des Bromwasserstoffs ein. Die Schwierigkeit konnte schließlich nur durch Verwendung eines genau bekannten Überschusses an Bromwasserstoff überwunden werden, der aus zahlreichen Versuchen als Optimum festgestellt wurde. Die Eigenschaften des Chlorobromids sind daher, abgesehen von den auf den Identitätsbeweis sich beziehenden Reaktionen, an den aus Bromcarbinol dargestellten Präparaten untersucht worden. Isolierung und Reinigung des Bromids begegnet ähnlichen Schwierigkeiten wie bei dem Ketodibromid, besonders da noch erschwerend die Beschränkung der Reinheitskriterien auf die indirekte Bestimmung der Halogene hinzukommt.²⁾

Das *Chlorobromid* gleicht in seinem Aussehen dem Ketodibromid und bildet prachtvoll *citronengelbe* Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt genau in der Mitte zwischen Chlorid und Dibromid, mit denen beiden es Mischkrystalle zu bilden scheint. Die bisher untersuchten Chlorobromide schmelzen *höher* wie die zugehörigen Chloride, während durch den Ersatz auch des zweiten Chloratoms durch

¹⁾ Vgl. diese Annalen **370**, 315 (1909).

²⁾ a. a. O. S. 316.

Brom, soweit die Produkte der Umsetzung mit Bromwasserstoff eine Voraussage gestatten, der Schmelzpunkt wieder herabgesetzt werden dürfte. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser auffallende Unterschied bei dem Chlorobromid des Dimethoxybenzalacetophenons mit den Abweichungen in seinem übrigen Verhalten zusammenhängt.

In seinen *Komplexverbindungen* nimmt das Chlorobromid eine Art Mittelstellung ein, schließt sich aber insofern mehr dem Ketobromid an, als die bisher nur bei diesem isolierten Verbindungen, wie z. B. ein *Additionsprodukt mit Schwefeldioxyd*, ebenfalls noch beständig sind. *Perbromid* und *Perjodid* sind gleich zusammengesetzt. Ein *Hydrobromid* ist, wie nach den Erfahrungen bei der Darstellung des Chlorobromids vorauszusehen war, nur mit einer erheblichen Beimengung von Ketodibromid, natürlich in Form seines Hydrobromids, erhältlich; aus den analytischen Daten kann berechnet werden, daß es ebenfalls *ein* Mol. Bromwasserstoff enthält. Abweichend zusammengesetzt ist der Komplex mit *Quecksilberbromid*, in dem nur *zwei* Moleküle des Metallbromids gebunden sind, ein Verhältnis, das bis jetzt nur bei dem Ketochlorid des Dicinnamylidenacetons¹⁾ beobachtet worden ist. Die schön violette, dichroitische Lösung des *Sulfats* schließlich ist bei der optischen Untersuchung fast identisch mit der aus dem Ketochlorid entstehenden, und zeigt nur jene geringe Verschiebung des Absorptionsstreifens, die auch bei anderen Chlorobromiden auftrat;²⁾ sie liegt hier in der Richtung gegen das Sulfat des Ketobromids³⁾ und ist eben mit Rücksicht darauf bereits früher so gedeutet worden, daß sie das Vorhandensein beider Sulfate

in der Lösung zum Ausdruck bringt.

¹⁾ Diese Annalen **374**, 83 (1910).

²⁾ Diese Annalen **370**, 321 (1909).

³⁾ Vgl S. 173.

Weder das Chlorobromid, noch das Ketodibromid tauschen mit *Chlorsilber* Brom gegen Chlor aus.¹⁾ Die bei der sonstigen Reaktionsfähigkeit der Halogenide doppelt auffallende Erscheinung findet ihre Erklärung in der Bildung eines Komplexes mit dem Halogensilber, der als violette Schicht dieses umhüllt und die weitere Umsetzung verhindert.²⁾

Die Arbeit enthält dann ferner die analytischen Belege für die Umsetzung des Chlorobromids mit Wasser und Methylalkohol, und für seine Entstehung auf einem dritten Wege aus molekularen Mengen Keto-dichlorid und -dibromid. Diese Reaktionen sind in der Einleitung bereits eingehend besprochen worden.

Experimentelles.

Chlorobromid aus Bromcarbinol,

Umkristallisiertes Bromcarbinol³⁾ wird in der 25- bis 30 fachen Menge Benzol gelöst und unter Eiskühlung und reichlicher Zugabe von *Chlorcalcium* so lange mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol, tropfenweise und unter beständigem Schütteln, versetzt, bis die Lösung *eben deutlich* raucht. Man saugt am besten *sofort* den überschüssigen Halogenwasserstoff an der Pumpe ab und behandelt, ohne zulange zu konzentrieren, mit Kalk. Die Farbe der Benzollösung ist hellgrün mit rötlichem Dichroismus. Für die weitere Aufarbeitung und Reinigung kann wörtlich auf die Vorschriften zur Darstellung des Ketodibromids verwiesen werden. Das Chlorobromid krystallisiert jedoch leichter und rascher

¹⁾ Diese Annalen 370, 328 (1909).

²⁾ Die von Gomberg (diese Annalen 370, 191 [1909]) diskutierte Hypothese 3, welche eine derartige Komplexbildung als *bedingend* für eine ähnliche Umsetzung in benzolischer Lösung betrachtet, ist damit widerlegt.

³⁾ Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

wie dieses, worauf Rücksicht zu nehmen ist; es scheidet sich daher auch beim Absaugen der Mutterlaugen meist krystallisiert ab. Citronengelbe, radial angeordnete, glänzende Prismen, die sich beim Aufbewahren bald oberflächlich dunkel färben. Schmelzpt. 71° zu einer grünen Flüssigkeit. Zuweilen zeigen Präparate einzelne grüne Stellen bei um einige Grade tieferer Temperatur.

- I. 0,2048 g gaben 0,4178 CO_2 und 0,0843 H_2O .
 0,3143 g „ 0,2878 $\text{AgBr} + \text{AgCl} = 0,2494 \text{ AgCl}$.
 II. 0,2384 g „ 0,2186 $\text{AgBr} + \text{AgCl} = 0,1894 \text{ AgCl}$.
 III. 0,2982 g „ 0,2713 $\text{AgBr} + \text{AgCl} = 0,2357 \text{ AgCl}$.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{ClBr}$		Gef.	
		I	II	III
C	55,51	55,64	—	—
H	4,35	4,57	—	—
Br	21,77	21,96	22,02	21,46
Cl	9,66	9,89	9,88	10,03

Das Chlorobromid *erhöht* als Beimengung den Schmelzpunkt des Ketodibromids.

Komplexverbindungen.

Für Darstellung, Eigenschaften und Durchführung der Analyse dient das bei den entsprechenden Derivaten des Ketodibromids Angegebene als Ergänzung. Auch in ihrem äußeren Ansehen gleichen sich beide Reihen von Verbindungen vollständig.

Chlorobromidu. Quecksilberbromid, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{ClBr} \cdot 2\text{HgBr}_2$. Die Verbindung fällt aus ätherischer Lösung als rot-violetter, aus feinen Nadelchen bestehender Niederschlag, der sehr schwer auszuwaschen ist und sehr langsam trocknet. Daraus erklären sich die Mängel der Analyse, die an der Formel jedoch keinen Zweifel lassen.

- I. 0,3146 g gaben 0,3074 $\text{AgBr} + \text{AgCl} = 0,2433 \text{ AgCl}$.
 0,4081 g „ 0,1804 HgS .
 II. 0,2698 g „ 0,2536 $\text{AgBr} + \text{AgCl} = 0,2004 \text{ AgCl}$.
 0,5808 g „ 0,2428 HgS .

	Ber. für	Gef.	
	$C_{17}H_{16}O_2ClBr \cdot 2HgBr_2$	I	II
Br	36,78	36,63	35,45
Cl	3,26	2,88	2,65
Hg	36,78	38,10	36,03

Perbromid, $C_{17}H_{16}O_2ClBr \cdot Br_2$. Die Fällung war auch hier trotz überschüssigen Broms (etwa $2\frac{1}{2}$ Mol.) nicht ganz vollständig. Schmelzp. 122° unter Zersetzung (etwas abhängig von der Art des Erhitzens). Das Bromid wurde zur Analyse im Vakuum getrocknet, ist also beständig.

0,3201 g gaben $0,4185 AgBr + AgCl = 0,3363 AgCl$.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2ClBr_3$	Gef.
Br	45,50	46,16
Cl	6,73	5,50

Danach ist in geringem Maße Chlor gegen Brom ausgetauscht worden, wie es dem Verhalten des Ketochlorids¹⁾ entspricht.

Das *Perjodid* fällt als schön grüner, krystallinischer Niederschlag aus Schwefelkohlenstofflösung. Schmelzpunkt $102-104^\circ$ unter Zersetzung.

Hydrobromid, $C_{17}H_{16}O_2ClBr \cdot HBr$ (?). Das Hydrobromid bildet stahlblaue Nadeln oder ein blaues Pulver.

0,3662 g gaben $0,4132 AgBr + AgCl = 0,3289 AgCl$.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2ClBr \cdot HBr$	Gef.
Br	35,67	41,39
Cl	7,91	3,85

Der gefundene Wert für Chlor läßt nur die Deutung zu, daß, wie dies auch bei anderen Chlorobromiden beobachtet wurde,²⁾ zum erheblichen Teil Chlor gegen Brom ausgetauscht worden ist, das analysierte Präparat also aus einem Gemisch der Hydrobromide des Ketodibromids und unveränderten Chlorobromids bestand (ber. z. B. für $C_{17}H_{16}O_2ClBr + 2HBr$: Br 45,32, Cl 6,70). Unter der Annahme, daß auch das Chlorobromid ein *Monohydrobromid* bildet, berechnet sich die Beimengung an Hydro-

¹⁾ vgl. p. 147.

²⁾ Diese Annalen 370, 323 (1909).

bromid des Ketodibromids aus dem gefundenen Chlorgehalt zu 0,1921 g = 53 Proz.

Konz. Schwefelsäure löst unter Halogenwasserstoffentwicklung mit violetter Farbe; der Absorptionsstreifen liegt bei 596,5—564 μ . Über die Bewertung der geringen Differenz gegenüber dem Ketochlorid (595—563 μ), mit Rücksicht auf die Fehlerquellen der Methode, und ihre mögliche theoretische Deutung vergleiche frühere Ausführungen.¹⁾

Additionsprodukt mit Schwefeldioxyd. Es scheidet sich beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die mit viel Petroläther verdünnte Schwefelkohlenstofflösung des Chlorobromids *nach einiger Zeit* in grünen, metallglänzenden Kristallen ab. Das Additionsprodukt scheint hier weniger beständig zu sein wie bei dem Ketodibromid; die Kristalle wurden an der Pumpe rasch hell. Bei der Zersetzung durch Schütteln mit Äther und verdünnter Natronlauge resultierte ein krystallisiertes Carbinol vom Schmelzp. 77—79°. Da reines Chlorcarbinol²⁾ bei 75 bis 76° schmilzt, dürfte das Reaktionsprodukt ein Gemenge mit wenig Bromcarbinol darstellen (vgl. die folgende Umsetzung mit Wasser).

Umsetzung mit Wasser und Methylalkohol

Über die Ausführung der Bestimmungen und die gewählte Art der Berechnung vgl. die Angaben der ersten Abhandlung.³⁾ Selbstverständlich waren die verwendeten Präparate vorher analysiert.

Einwirkung von Methylalkohol (Versuch I—III der Tabelle). Entsprechend der größeren Empfindlichkeit der bei der Reaktion entstehenden Methyläther wurde bereits

¹⁾ Diese Annalen **370**, 321 (1909)

²⁾ Vgl. S. 150.

³⁾ Diese Annalen **370**, 344 (1909).

nach einer Einwirkungsdauer von 1—2 Minuten aufgearbeitet. Die Reaktionsprodukte wurden nicht isoliert; die Lösungen gaben sämtlich die violette Schwefelsäurereaktion der Methyläther.

Wird das Chlorbromid mit etwa 20 Teilen Methylalkohol auf dem Wasserbad einige Minuten erwärmt, so krystallisiert aus der rotgelben Lösung beim Erkalten reines Keton. Schmelzp. 100—101° (Mischprobe).

Einwirkung von Wasser (Versuch Ia und IIa der Tabelle). Die Substanz, in 150 ccm Äther gelöst, wurde, entsprechend der großen Reaktionsgeschwindigkeit des Bromids, nur 15 Minuten auf der Maschine geschüttelt. Das Reaktionsprodukt krystallisierte in den charakteristischen, verfilzten Nadeln der Carbinole. Schmelzp. (des Rohprodukts) 53—54°.

	Sub- stanz	Gefunden		bezogen auf				als Br berechnet	
		AgBr + AgCl	AgCl ¹⁾	Substanz		Theorie		bezogen auf	
				Cl	Br	Cl	Br	Substanz	Theorie
	g	g	g	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
I	0,4869	0,2454	0,1948	1,61	18,68	16,67	85,80	22,30	102,43
II	0,4477	0,2260	0,1806	1,89	18,23	19,56	83,74	22,49	103,80
III	0,4846	0,2418	0,1918	1,56	18,55	16,15	85,21	22,07	101,37
Ia	0,3137	0,1550	0,1230	1,56	18,34	16,15	84,24	21,85	100,36
IIa	0,4346	0,2110	0,1672	1,48	18,12	15,32	83,23	21,45	98,53

Ber. für $C_{17}H_{18}O_2ClBr$.

Cl 9,66

Br 21,77

Danach tritt bei beiden Reaktionen ein Molekül Halogenwasserstoff aus. Das Verhältnis, in dem beide Halogene sich an der Umsetzung beteiligen, ist für die Einwirkung von Wasser und Methylalkohol das gleiche, unterscheidet sich aber wesentlich von den Werten, die bei den bisher untersuchten Chlorbromiden gefunden wurden (im Durchschnitt 1—2 und 3—5% der theor. vorhandenen Menge).²⁾ Es entspricht das einer Bei-

¹⁾ Im Chlorstrom geglüht.

²⁾ a. a. O. S. 345 und 354.

mengung von 18% Bromcarbinol bzw. Brommethyläther im Reaktionsprodukt (berechnet aus den Versuchen I und Ia).

Chlorobromid aus Chlorcarbinol

Die Darstellung des Chlorobromids auf diesem Weg ist analog der früher ausgearbeiteten Methode,¹⁾ begegnet im vorliegenden Fall aber erheblichen experimentellen Schwierigkeiten, da die Bildung von Dibromid durch überschüssigen Bromwasserstoff überraschend leicht erfolgt. Die bisher befolgten Vorsichtsmaßregeln genügen nicht; wir mußten dazu übergehen, mit einem genau berechneten Überschuß an Bromwasserstoff durch Verwendung einer Bromwasserstoff-Benzollösung von bekanntem Gehalt zu arbeiten. Mühevoller empirische Versuche,²⁾ die stets durch die Analyse kontrolliert werden mußten, ergaben die günstigsten Resultate bei einem Überschuß von 4—5 Proz. Bereits bei 7—8 Proz. Überschuß enthielten die Präparate 1 Proz. Brom über die Theorie (gef. I. Br 22,98, Cl 9,32; II. Br 22,45, Cl 9,66). Nach unten ist das gefundene Optimum dadurch begrenzt, daß die Reaktion zu langsam zu verlaufen scheint; die Ausbeuten werden schlecht, indem erhebliche Mengen öligere Nebenprodukte auftreten. Die krystallisierten Anteile (20—40 Proz. des Carbinols) zeigen merkwürdigerweise zu *niedrigen* Brom- und zu *hohen* Chlorgehalt, unterscheiden sich in Aussehen und Schmelzpunkt aber ebensowenig wie die bromreicheren Präparate, von reinem Chlorobromid (z. B. verwendet 2 Proz. Überschuß: gef. I. Br 21,18, Cl 10,16; II. Br 21,07, Cl 10,51).

Zur Darstellung arbeitet man in einer Verdünnung von 1:10 bis 1:15. Das zum Trocknen verwendete *Bromcalcium* muß vorher längere Zeit mit Benzol-Brom-

¹⁾ Diese Annalen 370, 339 und 347 (1909).

²⁾ Ihre ausführliche Publikation bei J. B. Krier, Dissertation Straßburg 1910.

wasserstofflösung in Berührung gewesen sein und dann im Vakuum sorgfältig von anhaftendem Bromwasserstoff wieder befreit werden. Die Lösung ist nach beendetem Zutropfen der Bromwasserstofflösung hellgrün gefärbt; man läßt vor dem Konzentrieren unter häufigem Umschütteln eine Stunde stehen. Für die weitere Aufarbeitung und die Reinigung des Reaktionsprodukts vgl. die oben gegebene Vorschrift. Es kommt auch bei dieser Konzentration des Bromwasserstoffs zuweilen vor, daß geringe Mengen öligere Anteile bleiben; von diesen muß möglichst bald abgetrennt werden, da bei längerer Berührung mit dem Chlorobromid Zersetzung unter Bildung von Halogenwasserstoff eintritt. Es gelingt dies meist durch einfaches Abgießen, eventuell durch Nachwaschen mit einer geeigneten Mischung von Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Das Chlorobromid krystallisiert in gelben, radial angeordneten Prismen. Schmelzp. 69—70°. Die kleine Differenz gegenüber dem auf anderem Wege dargestellten Chlorobromid erklärt sich dadurch, daß öfter die auch dort erwähnten lokalen Zersetzungen beobachtet wurden, die die gesamte Probe dann zum schmelzen bringen; bei anderen Präparaten, zufällig nicht den den angeführten Analysen entsprechenden, wurde auch der höhere Schmelzpunkt (71°) beobachtet.

I. 0,1778 g gaben 0,3626 CO₂ und 0,0656 H₂O.

0,2191 g „ 0,2736 AgBr + AgCl = 0,2374 AgCl.

II. 0,3040 g „ 0,2686 „ = 0,2324 „

	Ber. für C ₁₇ H ₁₆ O ₂ ClBr	Gef.	
C	55,51	55,62	
H	4,35	4,10	
Br	21,77	I 21,76	II 21,41
Cl	9,66	9,97	9,42

Die Umsetzung mit Methylalkohol und Wasser wurde unter genau gleichen Bedingungen wie bei dem auf dem ersten Weg dargestellten Chlorobromid untersucht. Die Numerierung bezieht sich auf die analysierten Präparate.

Methylalkohol:

I. 0,4724 g gaben 0,2372 AgBr + AgCl = 0,1868 AgCl.

Gef.	Br. 18,50	Cl 1,67
------	-----------	---------

Wasser:

II. 0,6112 g gaben 0,2998 AgBr + AgCl = 0,2376 AgCl.

Gef.	Br. 18,30	Cl 1,50
------	-----------	---------

Damit ist die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Chlorobromide auf das sicherste bewiesen durch die Identität des Verhältnisses, mit dem sich die beiden Halogene an der Umsetzung mit hydroxylhaltigen Agentien beteiligen. Für die Darstellung des Chlorobromids empfiehlt sich trotz der leichteren Zugänglichkeit des Chlorcarbinols doch der Weg über das Bromcarbinol; deshalb ist das Gesamtverhalten des Körpers eingehend bei auf diesem letzteren Weg erhaltenen Präparaten untersucht worden.

*Einwirkung von Chlorsilber auf das Keto-dibromid
und -chlorobromid.*

Die Versuche bezweckten, in Analogie mit früherem¹⁾, die Umwandlung in das Ketodichlorid, führten in diesem Fall aber nicht zu dem gewünschten Ziel.

a) *Ketodibromid.*

2 g Bromid in 100 ccm trockenem reinem Benzol wurden mit 3,4 g (= etwa 5 Mol.) Chlorsilber 66 Stunden unter Lichtabschluß auf der Maschine geschüttelt. Das Halogensilber war 6 Stunden bei 180—200° getrocknet und fein gepulvert; es färbte sich bei der Reaktion violettrot an. Das wie üblich isolierte Reaktionsprodukt erstarrte unter Petroläther vollständig zu gelben Kristallen, die aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther umkristallisiert wurden. Ausbeute 1,1 g. Schmelzp. 64—65°.

0,2789 g gaben, 0,2531 AgBr (direkt als AgBr berechnet).

	Ber. für C ₁₇ H ₁₆ O ₂ Br ₂	Gef.
Br	38,83	38,62

¹⁾ Diese Annalen **370**, 343 u. 352 (1909).

Bei der in der üblichen Weise untersuchten Umsetzung mit Methylalkohol tritt ausschließlich Brom aus.

0,4134 g gaben 0,1882 AgBr + AgCl = 0,1436 AgCl.

	Ber.	Gef.
Br	19,41	19,40 (AgBr: 0,1884)

Das zum Versuch verwendete Chlorsilber wurde mit Formaldehyd und Natronlauge reduziert; das angesäuerte Filtrat gab mit Chlorwasser schwache Bromreaktion.

Da es nicht unmöglich war, daß die oberflächliche Reduktion des verwendeten Chlorsilbers die Bildung des violetten Überzugs verursachte und dadurch die Umsetzung verhinderte, wurde der Versuch mit Chlorsilber wiederholt, das nach dem Trocknen und Pulvern 2 Stunden bei 160—170° im Chlorstrom behandelt war; es war rein weiß. Schütteldauer 140 Stunden. Ausbeute an umkrystallisiertem Produkt über 1 g. Schmelzp. 65—66°.

0,2678 g gaben 0,2454 AgBr + AgCl = 0,1952 AgCl.

Gef.	Br 33,70	Cl 3,08
------	----------	---------

Daraus berechnet sich ein Gehalt des Präparats von 14 Proz. Dichlorid oder 32 Proz. Chlorobromid.

b) Chlorobromid.

Die Versuchsbedingungen waren die gleichen, das verwendete Halogensilber ebenfalls mit Chlor behandelt. Schütteldauer 115 Stunden. Ausbeute an einmal aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther umkrystallisiertem Produkt 0,9 g. Schmelzp. 70,5—71,5°.

0,2099 g gaben 0,1898 AgBr + AgCl = 0,1659 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2ClBr$	Gef.
Br	21,77	20,47
Cl	9,66	10,47

Die zu den Analysen verwendeten umkrystallisierten Präparate dürften die Hauptmenge des gebildeten Chlorids enthalten, da es schwerer löslich ist; sie geben also ein *zugunsten* der Umsetzung gefärbtes Bild. In beiden Fällen kommt danach die Reaktion sehr rasch zum Stillstand.

Das Gleichgewicht zwischen Ketochlorid-dibromid und -chlorobromid. a) *Umsetzung molekularer Mengen Dichlorid und Dibromid.*

Molekulare Mengen beider Substanzen wurden genau abgewogen, in wenig reinem Benzol gelöst (10 ccm pro 0,5 g Substanz) und nach Ablauf bestimmter Zeiten in der üblichen Weise mit Methylalkohol umgesetzt. Die Versuche standen in zuparaffinierten Gefäßen bei Zimmertemperatur (18—20°). Bei länger gehenden Versuchen wurden die abgewogenen Substanzen nochmals 2 Stunden an der Pumpe getrocknet, um angezogene Feuchtigkeit sicher zu entfernen.

	Substanz		Zeit Std.	Gefunden			
	Chlorid	Bromid		AgBr + AgCl	AgCl ¹⁾	Br	Cl
	g	g		g	g	Proz.	Proz.
1	0,2204	0,2810	$\frac{1}{60}$	0,2288	0,1988	10,76	5,04
2	0,2543	0,3244	$\frac{1}{3}$	0,2776	0,2336	13,67	3,92
3	0,2198	0,2802	1	0,2390	0,2008	13,74	3,84
4	0,2210	0,2818	3	0,2456	0,2010	15,95	2,81
5	0,3184	0,4062	22	0,3576	0,2860	17,77	1,88
6	0,2132	0,2714	48	0,2448	0,1968	17,81	2,14
7	0,2042	0,2602	144	0,2296	0,1852	17,19	2,24
8	0,5820		—	0,2908	0,2328	17,92	1,95
9	0,3018	0,3846	—	0,3434	0,2764	17,55	2,17

Ber. für $[\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2]$

Br (labil) 10,88

Cl „ 4,83

Bei *Versuch 8* wurde die Benzollösung (0,6891 g Chlorid und 0,8790 g Bromid in 25 ccm Benzol) sofort im Vakuum zur Trockne destilliert. Das zurückbleibende grüne Öl erstarrte beim Stehen unter Petroläther vollständig. Die Bestimmung bezieht sich auf eine Probe

¹⁾ Im Chlorstrom gegläht.

der nicht umkrystallisierten, im Mörser möglichst homogen zerriebenen Substanz. Schmelzp. 69—70° (Sintern ab 65°)

Bei *Versuch 9* wurden die abgewogenen Substanzen in einem Bad von 70° 5 Minuten geschmolzen, sofort in Benzol aufgenommen und mit Methylalkohol umgesetzt. Bei diesen Schmelzen bilden sich kleine Mengen Halogenwasserstoff, der unter Bildung der grünen Komplexverbindungen fixiert wird. Wie ein Parallelversuch zeigte, krystallisieren solche Schmelzen unter Petroläther vollständig in der gewöhnlichen Weise. Die Umsetzung verläuft unter den Bedingungen sehr viel schneller, führt aber zu den gleichen Werten für das Gleichgewicht.

b) *Darstellung von Chlorobromid.*

1,6342 g Chlorid und 1,2818 g (ber. = 1,2812 g) Bromid standen in 60 ccm Benzol 48 Stunden. Der grüne, zunächst ölige Destillationsrückstand erstarrte unter Petroläther rasch und vollständig. Ausbeute 2,8 g. Schmelzp. 69—70°. Er wurde in der üblichen Weise aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther umkrystallisiert. Schön gelbe, völlig einheitliche Prismen (1,7 g), Schmelzpunkt 70—71°.

0,2860 g gaben 0,2616 AgBr + AgCl = 0,2270 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2ClBr$	Gef.
Br	21,77	21,75
Cl	9,66	9,98

Das Verfahren dürfte für die Darstellung reinen Chlorobromids das sicherste und bequemste sein.

c) *Zerfall des Chlorobromids in Lösung.*

Die in der folgenden Tabelle unter I zusammengefaßten Versuche beziehen sich auf ein aus Bromcarbinol mit Salzsäure dargestellten Präparat (= Subst. II der früher angeführten Analysen), Versuche II sind mit dem unter b im vorangehenden beschriebenen Präparat ausgeführt.

Über die Einzelheiten der Durchführung vgl. unter a

	Substanz	Zeit Std.	Gefunden			
	g		AgBr + AgCl g	AgCl g	Br Proz.	Cl Proz.
I	0,4846	1/60	0,2418	0,1918	18,55	1,56
	0,4702	24	0,2316	0,1846	17,97	1,74
	0,4414	48	0,2196	0,1758	17,84	1,94
II	0,5100	1/60	0,2560	0,2034	18,54	1,64
	0,5070	24	0,2486	0,1980	17,94	1,70

Über das Δ^3 -Menthenol(8) und das $\Delta^{3,8(9)}$ -Menthadien;

von W. H. Perkin jun. und O. Wallach.

(Eingelaufen am 19. Mai 1910.)

Je weiter die Forschung auf dem Gebiet der hydroaromatischen Verbindungen fortgeschritten ist, um so mehr hat sich herausgestellt, wie große Schwierigkeiten es bereitet, manche Verbindungen und namentlich die ungesättigten *Kohlenwasserstoffe*, welche dieser Gruppe zugehören, im Zustand absoluter Reinheit und Einheitlichkeit zu isolieren. Für die *chemische* Charakteristik der Substanzen bildet allerdings die Anwesenheit eventuell selbst erheblicher Beimengungen oft nur ein geringfügiges Hindernis. Man kann z. B. α -Terpinen (= $\Delta^{1,3}$ -p-Dihydrocymol = $\Delta^{1,3}$ -Menthadien) auf Grund der Darstellung seines Nitrosits oder des oxydativen Abbaus zu $\alpha\alpha'$ -Dioxy- $\alpha\alpha'$ -methylisopropyladipinsäure jetzt mit größter Sicherheit nachweisen, obgleich es bisher noch nicht gelungen ist, den Kohlenwasserstoff rein zu iso-