

sitzt. Dagegen spricht freilich, daß das Brom durch Kochen mit alkoholischem Kalium leicht abgespalten wird und mit einer Lösung von Jodnatrium in Aceton unter Abscheidung von Natriumbromid momentan reagiert.

*Synthese des Amino-acetons.*

Chlor-aceton und Hexamethylentetramin vereinigen sich in Chloroformlösung allmählich zu einem in seidig glänzenden Nadeln ausfallenden Additionsprodukt. Die Ausbeute läßt zu wünschen übrig. Schmp. 122°. (Die Substanz ist analysiert.)

Jod-aceton und Hexamethylentetramin addieren sich hingegen binnen wenigen Stunden quantitativ in molekularem Verhältnis. Schmp. 146°. (Die Substanz ist analysiert.)

Amino-aceton. Die beiden Additionsprodukte liefern beim Stehen mit Alkohol und Salzsäure Aminoaceton-hydrochlorid. Daneben bilden sich aber in reichlicher Menge andere Substanzen, so daß die Ausbeute an Amino-aceton sehr gering ist. Es wird daher davon abgesehen, die Versuche im einzelnen hier wiederzugeben.

**203. Friedrich L. Hahn: Über die Isolierung eines Enoldibromides und den Reaktionsverlauf bei der Bromierung von Acetophenon und ähnlichen Ketonen.**

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Mai 1911.)

Trägt man in eine gut gekühlte Lösung von Acetoveratron in wenig Chloroform oder Äther Brom ein, so scheidet sich ein gelbroter Körper ab, dem seinem Bromgehalt nach die Formel  $C_{10}H_{12}O_3Br_2$  zukommt, der also durch Anlagerung von 2 Atomen Brom an 1 Molekül des Ketons entstanden ist. Der Körper ist äußerst unbeständig, er spaltet dauernd Bromwasserstoff ab und zersetzt sich binnen 12 Stunden völlig unter Bildung schmieriger Massen. Wenn man ihn mit Äther übergießt, kalte, stark verdünnte Natronlauge hinzufügt und kräftig umschüttelt, so werden beide Schichten farblos, und der Äther hinterläßt beim Verdunsten  $\omega$ -Brom-acetoveratron<sup>1)</sup>. Danach ist anzunehmen, daß das Acetoveratron in der Enolform reagiert hat, daß also dem Dibromid die Formel  $(CH_2O)_2C_6H_3.C(OH)Br.CH_2Br$  zukommt; es wäre somit das erste Enoldibromid, das isoliert

<sup>1)</sup> Vergl. die vorangehende Abhandlung.

werden konnte. Daß derartige Körper als Zwischenprodukte entstehen, ist schon oft wahrscheinlich gemacht worden; so hat z. B. Kurt H. Meyer in einer soeben erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> darauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Keto-Enol-Tautomeren gegründet. Daß hier ein Keton so glatt und fast quantitativ in der Enolform reagiert, dürfte in Übereinstimmung mit den Beobachtungen Meyers darin seinen Grund haben, daß selbst Spuren von Bromwasserstoff in diesen Lösungsmitteln die Umlagerung von Ketonen in Enole außerordentlich befördern. (Einen weiteren Beweis hierfür siehe unten.)

Die intermediäre Entstehung solcher Dibromide erklärt wohl auch, daß sich so leicht  $\alpha$ -Halogenketone bilden, und daß im Gegensatz zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen Ketone vom Typus des Acetophenons auch in der Kälte leicht und ausschließlich in der Seitenkette bromiert werden. Bromiert man z. B. Acetophenon unter Eiskühlung in Chloroform, so entweicht kein Bromwasserstoff, und doch ist in der entstehenden, tief braunroten Lösung kein freies Brom nachzuweisen, bis auf 1 Mol. Keton etwa 1 Mol. Brom eingetragen ist. Erst bei schwachem Anwärmen oder beim Durchschütteln mit Wasser hellt sich die Lösung unter Abspaltung von Bromwasserstoff auf; sie enthält dann  $\omega$ -Brom-acetophenon. — Bromiert man dagegen in einer Lösung von Natriumacetat in Eisessig, so wird selbst bei längerem Stehen auf dem Wasserbad das Brom nicht gebunden, offenbar weil kein Enol in der Lösung vorhanden ist. Fügt man nun etwas starke Salzsäure hinzu, so wird eine Spur Enol gebildet, es setzt unter stürmischem Aufsieden eine lebhaftere Reaktion ein, und die Lösung wird momentan entfärbt.

#### Experimentelles.

1.8 g Acetoveratron wurden in 4 ccm Äther gelöst, die Lösung gut gekühlt und 1.6 g trocknes Brom hinzugefügt. Es bildete sich ein dicker, rotgelber Krystallbrei, der abgesaugt, mit wenig Äther nachgewaschen und etwa 5 Minuten im Vakuum über Schwefelsäure gelassen wurde. Dann wurde die Substanz sofort zur Analyse eingeschmolzen. Bei längerem Stehen, schon nach einer Stunde fielen die Bromwerte infolge der Abspaltung von Bromwasserstoff zu niedrig aus. Die beiden Analysen wurden mit Material von verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

I. 0.1822 g Sbst.: 0.2008 g Ag Br. — II. 0.1272 g Sbst.: 0.1404 g Ag Br.  
 $C_{10}H_{12}O_2Br_2$ . Ber. Br 47.04. Gef. Br I. 46.90, II. 46.97.

<sup>1)</sup> A. 880, 212 [1911]. Dasselbst auch reichlich ältere Literatur.