

auch über dem Ziel dieser Arbeit liegen, deren Zweck im Besonderen der Versuch ist, das Interesse des auf dem Gebiete der organischen Chemie tätigen Chemikers für die neue Betrachtungsweise zu erwecken.

Bemerkungen zu Fig. I und II: Die Maxima des 2.3.6.7-Dibenzanthracens wurden durch okulare Beobachtung festgestellt, der übrige Verlauf der Extinktionskurve der in Lösung äußerst empfindlichen Substanz aus der Absorption des beständigen 2.3.6.7-Dibenz-9.10-dichlor-anthracens unter Zugrundelegung des Verhältnisses 9.10-Dichlor-anthracen: Anthracen rekonstruiert. Die Extinktions-Kurven des Benzols sind wiedergegeben nach einer Arbeit von V. Henri¹⁹⁾ und auf flüssiges Benzol nach den Angaben des Autors bezogen. Die Gas-Spektren von Äthan und Äthylen sind einer Arbeit von G. Scheibe und H. Grieneisen²⁰⁾ entnommen und zum Vergleich mit den anderen Spektren um ein Geringes (im Verhältnis Benzol-Dampf: Benzol-flüssig) nach rot verschoben worden. Da in dieser Arbeit die Intensität durch $\log 1/p$ für 10 cm Schichtdicke gegeben ist und jener Punkt gewählt wurde, wo die Absorption eben noch feststellbar ist, mußte auf $\log \epsilon$ umgerechnet werden. Dies geschah in der Weise, daß $\log 1/p = 0$ schätzungsweise gleichgesetzt wurde mit $\log \epsilon = 4$. Ansprüche an Genauigkeit hinsichtlich der Intensität können daher nicht an diese Wiedergabe gestellt werden.

Privatlaboratorium Herrnskretschchen a. d. Elbe.

117. Fritz Kröhnke und Helmut Timmler: Die Reduzierbarkeit von Brom-ketonen durch Bromwasserstoffsäure und einige Folgerungen daraus.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin; teilweise vorgetragen in der Sitzung vom 10. Februar 1936.]

(Eingegangen am 17. Februar 1936.)

In der umfangreichen Literatur, die sich mit der Bromierung von Methyl- und Methylen-ketonen befaßt, begegnet man nicht selten Hinweisen, daß die entstehende Bromwasserstoffsäure stört, vermißt aber für diese Tatsache eine gesicherte Begründung von allgemeinerer Anwendbarkeit. Der Erkenntnis, daß die Bromwasserstoffsäure durch ihr Reduktionsvermögen zu einfachen oder komplizierteren „Neben“-Reaktionen Anlaß geben kann, stand bisher die allgemeine Ansicht entgegen, daß Brom-ketone durch Jod-, nicht aber durch Bromwasserstoffsäure reduzierbar seien. Bei der Durchsicht der Literatur finden wir eine gegenteilige Feststellung nur in einer vorläufigen Mitteilung von Tauno Fjäder, der sie, leider an einer wenig zugänglichen Stelle¹⁾, auf Grund des Ergebnisses der Thiosulfat-Titration besonders für das Dibrom-methon (= 1.1-Dimethyl-4.4-dibrom-cyclohexan-3.5-dion) getroffen hat. Der finnische Forscher hebt mit Recht hervor, daß die Methode der indirekten Enol-Titration von K. H. Meyer²⁾ die bisher vorausgesetzte Nicht-reduzierbarkeit von Brom-ketonen durch Bromwasserstoffsäure fordert.

¹⁹⁾ Journ. Physique Radium **3**, 180 [1922].

²⁰⁾ Ztschr. phys. Chem. (B) **25**, 52 [1934].

¹⁾ Tauno Fjäder, Suomen Kemistilehti **6**, 60/62 [1933], Ref. C. **1933** II, 51/52.

²⁾ K. H. Meyer, B. **44**, 2718 [1911].

Von der unerwarteten Beobachtung ausgehend, daß beim Erhitzen des ω -Bromphenacyl-pyridiniumbromids³⁾, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(Br) \cdot N(C_5H_5) \cdot Br$, mit konz. Bromwasserstoffsäure alles substituierte Brom entweicht, haben wir uns die Frage vorgelegt, welche konstitutionellen Bedingungen Brommethyl- oder Brommethylen-ketone durch Bromwasserstoff reduzierbar machen. Die nähere Untersuchung ergab, daß im Prinzip alle Bromketone und die mit ihnen verwandten Verbindungen durch Bromwasserstoff reduzierbar sind, aber je nach ihrer Konstitution verschieden leicht. Einfache Bromketone wie Bromacetophenon, in deren Nachbarschaft sich außer der Carbonylgruppe keine weitere befindet, die „auflockernd“ wirkt, bedürfen eines das Brom aufnehmenden Acceptors. Die anderen tun ihre Leicht-reduzierbarkeit dadurch kund, daß sie in Alkohol oder Aceton auf Zusatz wäßriger Jodkalium-Lösung Jod auszuschleiden vermögen⁴⁾, und zwar je nach ihrer Natur verschieden vollständig und geschwind. Diese „Jod-Reaktion“, deren näheres Studium und quantitative Anwendung wir uns vorbehalten möchten, hat sich als diagnostisch sehr brauchbar erwiesen.

Es zeigt sich, daß Carboxyl- und Carbäthoxygruppe erwartungsgemäß nur schwach auflockernd wirken. Zwei Carbäthoxygruppen am gleichen C-Atom begünstigen die Brom-Abspaltung erheblich, wie der Brommalonester zeigt, dessen „Jod-Reaktion“ deutlich positiv ist. Stärker als durch eine, aber schwächer als durch zwei Carboxyl- oder Carbäthoxygruppen wird die Brom-Abspaltung durch eine benachbarte Carbonylgruppe begünstigt. Während aber die „Jod-Reaktion“ etwa des Bromacetophenons negativ ist, tritt eine geringe Jod-Ausscheidung ein, wenn, wie im Desylbromid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(Br) \cdot C_6H_5$, sich an die Brommethylen-gruppe ein eine Doppelbindung tragendes C-Atom anschließt, eine stärkere bei Di- und Tribromketonen, wie Dibromacetophenon, Bromal und Dibrombrenztraubensäure. Mit der Neigung der letztgenannten Verbindungen, sich enthalogenieren zu lassen, steht in direktem Zusammenhang die Schwierigkeit, der bei ihnen die Einführung mehrerer Bromatome an ein Kohlenstoffatom in Gegenwart von Bromwasserstoff bezeugnet. So gelingt es in der Druckflasche nicht, in das Äthylphenylketon zwei Bromatome einzuführen, denn der bei der leicht erfolgenden Einführung des ersten entstehende Bromwasserstoff wirkt dem entgegen. Man kommt aber glatt zum Ziel, wenn man, die vorhin erwähnten Erfahrungen benutzend, nach erfolgter Aufnahme des ersten Bromatoms den Bromwasserstoff größtenteils entfernt und nun das zweite in mehreren Anteilen zuführt, wobei man die Säure öfters aus dem Druckgefäß entweichen läßt. Bei dieser „stufenweisen Bromierung“ erhält man das bisher nicht dargestellte α, α -Dibromäthylphenylketon in einer Ausbeute von 86% (Schmp. 31°).

Der geringer auflockernde Einfluß der Carboxylgruppe zeigt sich auch bei den Polybromverbindungen: Dibromessigsäure ist resistent gegen Bromwasserstoff, und auch Tribromessigsäure gibt, mit konz. Bromwasserstoffsäure erhitzt, nur langsam und unvollständig Brom ab;

³⁾ B. 66, 1389 [1933].

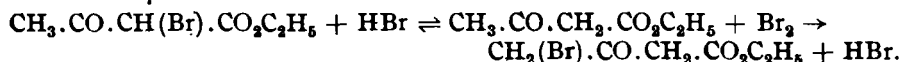
⁴⁾ R. Willstätter u. V. Hottenroth, B. 37, 1775 [1904]; K. H. Meyer u. P. Wertheimer, B. 47, 2374, u. zw. S. 2378 [1914].

die „Jod-Reaktion“ ist hier natürlich wegen der Säure-Stärke dieser Verbindungen nicht eindeutig.

Sehr ausgeprägt ist die enthalogenierende Wirkung des Bromwasserstoffs gegenüber Verbindungen, deren brom-tragendes C-Atom zwischen zwei Carbonyl- oder zwischen Carbonyl- und Carboxylgruppe steht. So ist das Dibenzoyl-brom-methan zwar infolge der „aktivierenden“ Wirkung der beiden Carbonylgruppen besonders leicht bromierbar, aber, sofern man den entstehenden Bromwasserstoff nicht entfernt, nur bis zu einem Gleichgewicht:

(1) $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 + Br_2 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(Br) \cdot CO \cdot C_6H_5 + HBr$,
das merkbar links liegt.

Noch besser veranschaulicht das Gesagte der Acetessigester, dessen Halogenierung in zahlreichen Arbeiten eingehend untersucht ist⁵⁾. Beim Brom-acetessigester war es lange Zeit strittig, ob sein Brom in α - oder γ -Stellung zur Carbäthoxygruppe gebunden ist, während für den entsprechend erhaltenen Chlor-acetessigester die α -Stellung des Halogens erwiesen war. Schließlich gelang A. Hantzsch und seinen Schülern der Nachweis, daß das Brom zuerst die Methylengruppe substituiert, daß aber reiner α -Brom-ester nur unter Ausschluß von Bromwasserstoffsäure erhalten wird, weil das Brom unter deren Einfluß leicht in die γ -Stellung geht⁶⁾. Diese α - γ -Wanderung des Broms war bisher nur mit recht gezwungenen Annahmen zu erklären⁷⁾, die zudem das Ausbleiben einer analogen Umlagerung bei der Chlorverbindung nicht verständlich machen können. Aus unseren Feststellungen über die enthalogenierende Wirkung der Bromwasserstoffsäure ergibt sich eine zwanglose Erklärung des Vorganges von selbst. Es ist klar, daß die CH_2 -Gruppe dem Brom gegenüber viel reaktiver ist, als die Methylgruppe; da es aber aus dieser Stellung durch Bromwasserstoff leicht wieder entfernt wird, um nun von der Methylgruppe praktisch irreversibel gebunden zu werden, so muß schließlich die α - ganzlich in die stabile γ -Verbindung übergehen, falls die Zeit nicht zu kurz und Temperatur und Säure-Konzentration nicht zu niedrig waren; anderenfalls entstehen Gemische. Beim Versetzen von reinem α -Brom-ester mit Eisessig-Bromwasserstoff beobachtet man in der Tat zunächst eine dunkle Wolke von Brom, dann hellt sich die Farbe im Laufe von etwa 2 Min. auf, und es liegt nun reiner γ -Ester vor:



Der α -Chlor-acetessigester ist dagegen nicht umlagerungs-fähig⁸⁾, weil Chlor-ketone durch Chlor-, aber auch durch Bromwasserstoff nicht reduziert werden.

Wenn diese Erklärung richtig ist, so muß sie allgemeine Geltung haben, z. B. auch bei β -Diketonen von entsprechendem Bau. Wir haben diese Folgerung am Benzoyl-aceton nachgeprüft; bromiert man es mit Natriumhypobromit, also unter Ausschluß freien Bromwasserstoffs, so erhält man die 3-Brom-Verbindung (I), die sich mit Pyridin zu einem gelben,

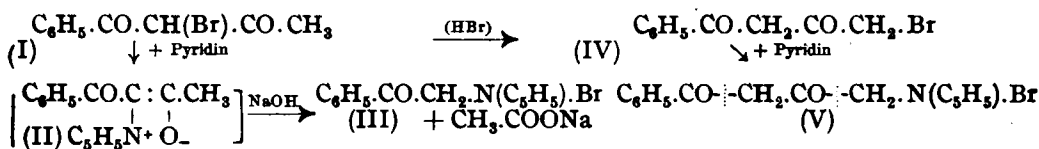
⁵⁾ vergl. die Literatur-Zusammenstellung im Lehrbuch von Meyer und Jacobson, 1. Bd., II, S. 1144.

⁶⁾ A. Hantzsch, B. 27, 355, 3168 [1894].

⁷⁾ Schlenk-Bergmann, Lehrbuch d. organ. Chemie, Bd. I, S. 443.

⁸⁾ M. Conrad, B. 29, 1024, u. zw. S. 1045 [1896].

nicht isolierten Enol-Betain (II)⁹⁾ umsetzt, das leicht in Essigsäure und Phenacyl-pyridiniumbromid (III) zerfällt, in dessen Auftreten der Beweis für die 3-Stellung des Broms im Ausgangsstoff liegt. Mit Bromwasserstoff-Eisessig geht tatsächlich auch hier und unter ähnlichen Erscheinungen das 3-Brom-keton in die 1-Brom-Verbindung (IV) über, die mit Pyridin das Benzoyl-acetonyl-pyridiniumbromid (V) liefert; mit Alkali erleidet dieses Salz sofort „Säure-Spaltung“¹⁰⁾ zu Benzoesäure, Essigsäure und Methyl-pyridiniumsalz, das nicht durch „Säure-Spaltung“ einer Phenacylverbindung entstanden sein kann, weil sonst die „Chloranil-Reaktion“ auftreten müßte¹¹⁾.



Man sieht also, daß die α - γ -Wanderung des Broms wie im Bromacetessigester nicht ausschließlich diesem eigentümlich ist¹²⁾. Wir verstehen sie als Spezialfall einer allgemeineren Reaktion, bei der eine Stelle eines Moleküls mit locker gebundenem Brom eine andere Stelle — und zwar in intermolekularer Reaktion — bromiert, die nun das Brom in festerer Bindung aufnimmt. Damit zeigt sie eine Parallele etwa mit der Umlagerung des *N*-Brom-anilins in *p*-Brom-anilin, und man kann sie als eine chemische Bestätigung der Ostwaldschen Stufen-Regel auffassen. Es gibt zahlreiche Reaktionen, die im Grunde mit der α - γ -Brom-Wanderung vergleichbar sind, bei denen aber der in Wahrheit intermolekulare Charakter augenscheinlicher hervortritt. Im Prinzip vermag nämlich jede Verbindung mit stark positiver „Jod-Reaktion“ eine andere, die eine aktive Methylengruppe besitzt, schon in neutraler Lösung zu bromieren. Von dieser Tatsache werden wir nächstens präparative Anwendungen mitteilen.

Ebenso leicht wie aus bromierten β -Diketonen läßt sich das Brom aus aliphatischen Brom-nitro-Verbindungen herausreduzieren, wie ja auch sonst die Nitrogruppe stärker auflockernd wirkt als die Carbonylgruppe. Brom-nitro-methan und Brom-nitro-malonester werden aber durch Bromwasserstoff über Nitro-methan in eigenartiger, bereits bekannter Reaktion¹³⁾, deren Mechanismus untersuchenswert wäre, unter Disproportionierung in Kohlenoxyd und Hydroxylamin-Hydrobromid übergeführt: $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 + \text{HBr} = \text{CO} + \text{NH}_2 \cdot \text{OH} + \text{HBr}$. Chlorwasserstoffsäure wirkt entsprechend.

Auch der fünfwertige Stickstoff in quartären Salzen wirkt auflockernd auf nachbarständige Brommethylengruppen, wenigstens wenn

⁹⁾ B. 68, 1177 [1935].

¹⁰⁾ B. 66, 604 [1933].

¹¹⁾ B. 68, 1182 [1935].

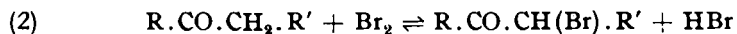
¹²⁾ Anm. b. d. Korrr.: Hierher gehört auch die „intramolekulare“ Wanderung des Broms im 1-Acetyl-1-brom-bernsteinsäure-ester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, und dem entsprechenden Diacetyl-dibrom-Derivat in die Bromacetyl-ester mit $\text{CH}_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{CO}$ — unter dem Einfluß von HBr; vergl. A. K. Macbeth u. Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London 121, 2169 [1922], 127, 1118 [1925].

¹³⁾ V. Meyer u. I. Locher, A. 180, 163 [1875].

sich an letztere eine Carbonylgruppe anschließt. ω -Bromphenacyl-pyridiniumbromid⁹⁾ gibt, wie im Anfang dieser Arbeit erwähnt, durch einfaches Kochen mit 8.8-*n*. Bromwasserstoffsäure alles substituierte Brom ab, so daß man glatt das Phenacyl-pyridiniumbromid (II) erhält. Da für letzteres empfindliche Farbreaktionen bekannt sind¹¹⁾, so läßt sich zeigen, daß eine teilweise Enthalogenerung bereits durch *n*-Säure bei 40° bewirkt wird, wobei das frei werdende Brom wohl als Perbrom gebunden wird. Konzentrierte Salzsäure ist auch hier ohne jeden Einfluß. Im Zusammenhang mit der Leichtigkeit, mit der das Brom reaktiv entfernt wird, steht vielleicht die leichte Hydrolysierbarkeit dieser Verbindung; denn schon mit heißem Wasser wird das Brom gegen OH ausgetauscht, worauf dann C-N-Spaltung eintritt zu Pyridin-Hydrobromid und α -Keto-aldehyden¹²⁾.

Man kann die Entbromung des ω -Bromphenacyl-pyridiniumbromids statt in Wasser als Lösungsmittel auch in Eisessig bei 20° vornehmen. Hierbei bedingt der Umstand, daß nun das Lösungsmittel selbst in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure das Brom aufzunehmen vermag¹⁴⁾, eine neue Variante. Löst man die ω -Brom-Verbindung in kalter, konzentrierter Eisessig-Bromwasserstoffsäure auf und fällt nach einiger Zeit mit Äther, so erhält man aus der nur schwach gelben Lösung das Phenacyl-pyridiniumbromid als farblose Molekülverbindung mit 1 Mol. Bromwasserstoffsäure, die schon beim Liegen an der Luft allmählich abgeben wird. Der Versuch verläuft in charakteristischer Weise anders, wenn man zum Lösungsmittel das gleiche Volumen Essigsäure-anhydrid hinzufügt: Äther fällt dann gelbe Blättchen, die sich als das Monobrom-perbromid des Phenacyl-pyridiniumbromids¹⁵⁾ erweisen. Zusatz des gleichen Volumens Eisessig ruft nicht die gleiche Wirkung hervor, so daß es sich also nicht um einen bloßen Verdünnungs-Effekt handelt. Vielmehr reagiert das Anhydrid sofort unter Erwärmung mit der Bromwasserstoffsäure zu Acetylbromid und Essigsäure. Die dadurch und in geringem Grade auch durch die Verdünnung bewirkte Verringerung der HBr-Konzentration hat dann zur Folge, daß nun der Eisessig nicht mehr imstande ist, das gesamte frei gewordene Brom aufzunehmen, das vielmehr perbromid-artig gebunden wird. — Wie aus Verbindungen mit R.CO.CH(Br).N^V wird das Brom auch aus solchen mit R.CO.CH(Br).P^V, wie dem ω -Bromphenacyl-triphenylphosphoniumbromid entfernt¹⁶⁾.

Gewöhnliche Brom-ketone, wie das ω -Brom-acetophenon, die mit heißer, konzentrierter Bromwasserstoffsäure erhitzt, kein Brom abgeben und deren „Jod-Reaktion“ negativ ist, zeigen ebenfalls Neigung, das Brom in Gegenwart von Bromwasserstoff abzuspalten. Zwar liegt bei ihnen das Gleichgewicht:



ganz auf der rechten Seite, doch gelingt es, durch geeignete Bindung des Broms die linke zu begünstigen. Setzt man etwa β -Naphthol hinzu, so wird dieses bromiert; wie weit sich dabei ein, jedenfalls sehr zugunsten

¹¹⁾ B. **66**, 1386 [1933]; über weitere Fälle vergl. Dissertat. Erich Börner, Berlin, 1936.

¹²⁾ Steiner, B. **7**, 184 [1874]; Hell, B. **11**, 244 [1878]; Ward, C. **1922** III, 610.

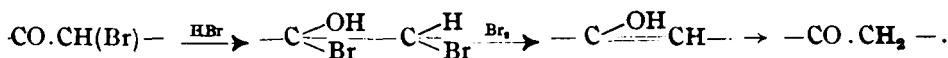
¹³⁾ B. **66**, 1388 [1933].

¹⁶⁾ Dissertat. H. Timmler, Berlin 1936 (im Druck).

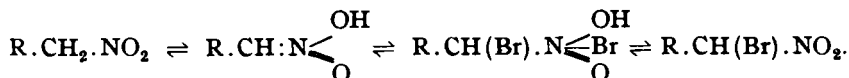
des Brom-naphthols liegendes Gleichgewicht einstellt, soll hier ununtersucht bleiben¹⁷⁾. Auf diese, bei gleichzeitiger Gegenwart eines Acceptors und von Bromwasserstoff erfolgende Brom-Abgabe ist bei einer Kritik der Methode der indirekten Enol-Titration besonders zu achten.

Es ergibt sich also, daß zwischen den verschiedenen Typen von Brom-ketonen nur graduelle, aber keine prinzipiellen Unterschiede bestehen. Alle setzen sich mit Bromwasserstoff gemäß (2) ins Gleichgewicht, das gewöhnlich ganz rechts liegt; Fortnahme des Broms oder Zunahme der Bromwasserstoffsäure begünstigen die linke Seite; für die Leichtigkeit, mit der dies geschieht, ist die Natur des Restes R' bestimmend.

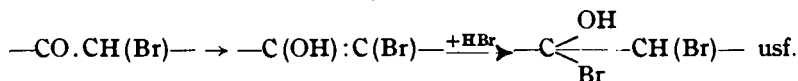
Was nun den Mechanismus der Enthaloxygenierung aus Brom-ketonen betrifft, so nehmen wir an, daß HBr unter „Aufrichtung“ der CO-Doppelbindung angelagert wird, worauf Brom-Abspaltung und Ketisierung folgen:



Wie man sieht, ist dies die Umkehrung des Schemas, das A. Lapworth¹⁸⁾ für die Bromierung solcher Verbindungen aufgestellt hat. Entsprechendes gilt vielleicht für den Brom-malonester und sicher für die Brom-nitro-Verbindungen, deren Bildung über die *aci*-Formen verlaufend anzunehmen ist¹⁹⁾:



Wir halten für möglich, daß bei den Brom-ketonen nebenher nach einem anderen Mechanismus Brom abgespalten wird, der in vorhergehender Enolisierung und folgender Anlagerung von HBr besteht:



Hierfür ist also ein H-Atom an dem C-Atom nötig, das das Brom trägt. Wir schließen auf das zweite Schema aus dem Umstand, daß Verbindungen, denen dies H-Atom fehlt, wie α, α -Dibromäthyl-phenyl-keton, soweit wir bisher urteilen können, schwerer reduzierbar sind als zum Beispiel ω -Dibrom-acetophenon.

Frl. E. Schöne danken wir für ihre Hilfe bei den Versuchen, der „Deutschen Forschungs-Gemeinschaft“ für die dem einen von uns (F. Kröhnke) gewährte finanzielle Beihilfe.

Beschreibung der Versuche²⁰⁾.

α, α -Dibromäthyl-phenyl-keton: 6,7 g Äthyl-phenyl-keton in 50 ccm Chloroform werden in der Druckflasche mit 8 g (1 Mol.) Brom zur Reaktion gebracht; nach 7–10 Min. langem Stehen bei 15–20° ist das

¹⁷⁾ Fries u. Schimmelschmidt, A. 484, 245, u. zw. S. 254 [1930].

¹⁸⁾ A. Lapworth, Journ. chem. Soc. London 85, 30 [1904].

¹⁹⁾ O. Aschan, B. 45, 1913 [1912].

²⁰⁾ Eine eingehendere Beschreibung vieler Versuche bringt die Dissertat. von H. Timmler, Berlin 1936 (im Druck).

Brom verbraucht; man läßt dann den Bromwasserstoff entweichen und gibt nun 8.8 g Brom in 20 ccm Chloroform auf dem Wasserbade in 5—6 Portionen hinzu, wobei man öfter vom Druck entlastet. Nach 1½ Stdn. ist auch das zweite Mol. Brom verbraucht. Man schüttelt das Chloroform 2-mal mit Wasser, dieses wieder mit Chloroform durch und dampft, ohne zu trocknen, im Vakuum ein. Der Rückstand geht bei 182°, 68 mm als farbloses, bald erstarrendes Öl über: 12.5 g = 86% d. Th. Schmale Prismen vom Schmp. 31°, schwach acetal-artigem Geruch und starker Reizwirkung auf die Augen.

$C_9H_9OBr_2$ (292). Ber. C 37.00, H 2.74. Gef. C 37.29, H 2.82.

Die Substanz gibt, mit konz. Bromwasserstoffsäure erhitzt, nur wenig Brom ab (Nachweis mit Fluorescein-Papier) und wird, in Aceton gelöst, auf Zusatz 5-proz. Kaliumjodid-Lösung viel langsamer und schwächer gelb als ω -Dibrom-acetophenon. Pyridin entzieht bei 90° in 1½ Stdn. nur wenig HBr.

Bromierung des Benzoyl-acetons: 4 g feingepulvertes Benzoyl-aceton werden mit 120 ccm eiskalter $n/4$ -Natronlauge größtenteils in Lösung gebracht und bei 0° mit einer kalten Lösung von 3.7 g Brom (statt 1 Mol. = 4 g) und 10 g Natriumbromid in 40 ccm Wasser versetzt, die man aus einem Tropftrichter unter starkem Umschütteln langsam zutropft. Zum Schluß gibt man 5 ccm n -HBr hinzu und nimmt das ausgefallene Öl in Äther auf; dieser wird mit Wasser gewaschen und vorsichtig verdampft, wobei das 3-Brom-benzoyl-aceton als fast farbloses, die Augen etwas angreifendes Öl zurückbleibt. Da es sehr temperatur-empfindlich ist, wurde von einer Vakuum-Destillation Abstand genommen; man löst in 10 ccm Alkohol und gibt 3 ccm Pyridin hinzu. Die unter Erwärmung vor sich gehende Krystallisation wird nach mehrstündigem Stehen durch Äther-Zusatz vervollständigt: 3.6 g; 20 ccm Alkohol lassen 0.4 g ungelöst, die sich nach Schmp. und Misch-Schmp. als Methylen-bis-pyridiniumbromid erweisen. Aus dem Alkohol kommen 6-seitige Tafeln des Phenacyl-pyridiniumbromids, Schmp. und Misch-Schmp. 196—198°, starke „Chloranil-Reaktion“.

Die erste alkoholische Mutterlauge riecht nach Essigester und Benzoesäure-ester. Wie man aus der Ausbeute ersieht, ist aus dem zunächst entstandenen Enol-Betain (II) überwiegend der kleinere Säure-Rest abgespalten worden²¹⁾. Das Auftreten des Methylen-bis-pyridiniumbromids kann man entweder durch die Annahme erklären, daß etwas Dibrom-benzoyl-aceton gebildet wurde, oder es hat noch unumgesetztes Brom-benzoyl-aceton einen Teil des bereits entstandenen Phenacyl-pyridiniumbromids bromiert zu dessen ω -Brom-Verbindung, die dann in der bekannten Weise mit Pyridin weiter reagierte.

Umlagerung in die 1-Verbindung: 1.5 g 3-Brom-benzoyl-aceton in 5 ccm Eisessig werden in der Kälte mit 5 ccm 33-proz. Eisessig-Bromwasserstoffsäure (Schering-Kahlbaum) versetzt, wobei Rotbraunfärbung auftritt; diese geht im Laufe von 20 Min. etwas zurück, dann tritt langsam durch Nebenreaktionen Farbvertiefung ein. Nach 1-stdg. Stehen gießt man in Wasser und extrahiert mit Äther; bei längerem Stehen wird ein grün fluoreszierender Farbstoff gebildet, der sich beim Schütteln mit Äther in blauen Flocken absetzt. Der schwach gelbe, kaum stechend riechende Rückstand wird in 7 ccm Alkohol aufgenommen und 1 ccm Pyridin hinzu-

²¹⁾ vergl. dazu B. 68, 1188 oben [1935].

gegeben. Nach 12 Stdn. werden die durch vorsichtigen Äther-Zusatz erhaltenen Krystalle abfiltriert: 1.05 g; rhombische Prismen aus Alkohol und Äther; Schmp. 181° unt. Zers.; sintert bei raschem Erhitzen ab 105°; bildet aus Wasser ein Hydrat.

[Benzoyl-acetonyl]-pyridiniumbromid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_5) \cdot Br$ (320).
Ber. C 56.25, H 4.38. Gef. C 55.92, H 4.47.

Die „Chloranil-Reaktion“ ist nicht sehr stark grünstichig-braun. — Das Perchlorat kristallisiert aus viel Wasser in großen Krystallblättern vom Schmp. 169°.

$C_{16}H_{14}O_6NCl$ (339.5). Ber. C 53.02, H 4.13. Gef. C 52.85, H 4.12.

Die Spaltung des Perchlorats mit *n*-Natronlauge liefert Benzoesäure, Essigsäure und Methyl-pyridiniumsalz, identifiziert als Pikrat (Schmp. und Misch-Schmp.). Wegen dieser so leicht erfolgenden „Säure-Spaltung“ läßt sich hier ein Enol-Betain nicht fassen.

Durch 15 Min. langes Stehenlassen von 0.5 g ω -Bromphenacyl-pyridiniumbromid in 10 ccm Eisessig-Bromwasserstoffsäure, dann Fällen mit Äther erhält man rechtwinklige, farblose Blättchen einer Verbindung aus Phenacyl-pyridiniumbromid und 1 Mol. HBr vom Schmp. 61.5°, die an der Luft langsam Bromwasserstoff verliert und sich beim raschen Erhitzen violett färbt; Verlust über KOH bei schließlich 100° 20%, ber. für ein Mol. HBr: 22.5%. Aus wenig Alkohol kristallisiert das Phenacyl-pyridiniumbromid, das wiederum beim Lösen in Eisessig-HBr und Fällen mit Äther die Blättchen vom Schmp. 61.5° liefert.

Durch Lösen von 0.5 g ω -Bromphenacyl-pyridiniumbromid in 5 ccm Eisessig und 5 ccm Essigsäure-anhydrid, dann Zugabe von 10 ccm Eisessig-HBr (Erwärmung infolge der Reaktion des Acetanhydrids mit HBr) und Fällen mit Äther erhält man 400 mg goldgelbe Blättchen vom Schmp. 155—157°, Misch-Schmp. mit dem „Monobrom-perbromid C“¹⁶⁾ ebenso. Das gleiche Perbromid entsteht bei Verwendung von Propionsäure-, statt Essigsäure-anhydrid und auch dann, wenn das Bromid in nur 4—6 Tln. 33-proz. Eisessig-HBr aufgelöst wird.

Bromierung des β -Naphthols mit Brom-malonsäure: 0.5 g Monobrom-malonsäure und 0.5 g β -Naphthol werden in 10 ccm Eisessig-HBr gelöst und nach 24 Stdn. die flüchtigen Säuren im Vakuum-Exsiccator über KOH beseitigt; Wasser trennt aus dem Rückstand 0.6 ccm α -Brom- β -naphthol ab vom Schmp. 84° aus Alkohol.

1 g Phenacylbromid und 1 g β -Naphthol (geringer Überschuß) werden in einigen Kubikzentimetern 33-proz. Eisessig-HBr gelöst; nach sofortiger Entfernung der flüchtigen Säuren im Vakuum-Exsiccator über KOH werden nur 7% Phenacylbromid, isoliert als Pyridiniumsalz, zurück-erhalten; das übrige ist zu Acetophenon reduziert worden, und aus wäßrig-alkalischer Lösung läßt sich nach Entfernung des Acetophenons und Phenacylbromids mit Äther eine entsprechende Menge α -Brom- β -naphthol erhalten; Abtrennung vom β -Naphthol mit Ligroin.