

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

1936, Nr. 5.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

6. Mai.

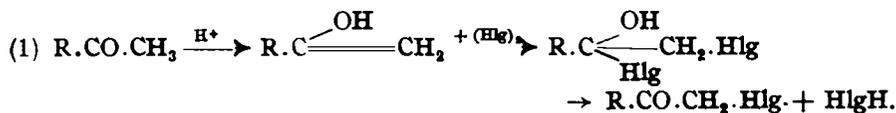
169. Fritz Kröhnke: Zur Theorie und Praxis der Halogenierung aktiver Methyl- und Methylengruppen.

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

(Eingegangen am 9. März 1936.)

Die Bromwasserstoffsäure vermag, wie vor kurzem gezeigt wurde¹⁾, in bestimmten Fällen enthalogenierend zu wirken, wenn das dabei entstehende Brom entweichen kann oder von einem Acceptor aufgenommen wird. Recht interessanten Verhältnissen begegnet man nun, wenn die Moleküle der enthalogenierbaren Substanz selbst die Rolle des Acceptors übernehmen. Es kommt dann nämlich zu Disproportionierungen intra- oder intermolekularer Art, die für viele Reaktionen der Bromwasserstoffsäure charakteristisch sind. Das zeigt sich deutlich beim genauen Studium der bereits mehrmals theoretisch untersuchten und in zahllosen Arbeiten praktisch ausgeführten Halogenierung der Methyl- und Methylketone.

Die Vorstellung von der „auflockernden“ Wirkung des Carbonyls hat Arthur Lapworth in einer wichtigen Arbeit²⁾ durch den Nachweis verfeinert, daß der Aufnahme des Halogens die monomolekulare Umlagerung des Methylketons in ein aktives Molekül vorausgeht, deren Geschwindigkeit die der Halogen-Aufnahme bestimmt; die Umlagerung in die additionsfähige Form wird stark beschleunigt durch H-Ionen, also durch die bei der Reaktion entstehende Halogenwasserstoffsäure:



Für die Theorie der Halogenierung aktiver Methylengruppen werden die von Lapworth aus den Ergebnissen klarer Versuche abgeleiteten Folgerungen ihren Wert behalten, unabhängig davon, wie man die aktive Stufe auffaßt. Es ist zweifelhaft, ob ein Enol vorliegt, und die moderne

¹⁾ F. Kröhnke u. H. Timmler, B. **69**, 614 [1936].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **85**, 30 [1904].

Elektronen-Theorie der Valenz liefert vielleicht eine bessere Formulierung. Für das folgende wird die Enol-Schreibweise beibehalten, weil sie am übersichtlichsten die Verhältnisse darzustellen erlaubt. — Merkwürdigerweise ist aber bisher nie beachtet worden, daß die Bedingungen, unter denen Lapworth die erwähnten grundlegenden Zusammenhänge auffand, andere sind als die, unter denen man praktisch halogeniert; denn er verwandte einen großen (etwa 10-fachen) Überschuß an Methyl-keton, um dessen Menge gegenüber der des Halogens möglichst konstant zu halten, während man zur Darstellung von Monohalogen-keton molekulare Mengen der Reagenzien nehmen wird. Man erhält dann aber, wie die nähere Untersuchung zeigt, niemals ein Mol. Halogen-keton, sondern weniger, andererseits ist nach dem Ende der Halogen-Aufnahme stets Dibrom- bzw. Dichlor-keton neben gleichmolekularen Mengen Ausgangs-Stoff vorhanden.

Löst man ein Mol. Acetophenon in 7 Raumteilen Schwefelkohlenstoff, fügt ein Mol. Brom hinzu und arbeitet sofort nach Verschwinden der Brom-Farbe durch Eingießen in Wasser usf. (s. Versuche) auf, so findet man, daß etwa 70% d. Th., also 0.7 Mol. Brom-keton, entstanden sind, außerdem liegen etwa 0.15 Mol. Dibrom-acetophenon und eine gleichmolekulare Menge unverändertes Keton vor; es haben sich also 30% des Broms der erstrebten Reaktion entzogen. Die Resultate, die man bei gleicher Arbeitsweise in 15 verschiedenen Lösungsmitteln erhält, zeigt die Spalte 1) der Tabelle I („Sofort-versuch“):

Tabelle I.

Ausbeuten an Mono- (M) und Dibrom-(D)acetophenon aus 1 Mol. Acetophenon und 1 Mol. Brom in % des Broms:

Lösungsmittel:	Sofort-versuch		Zeit-versuch ₁	
	1) M	D	2) M	D
Tetrachlor-äthan	45	55	78	22
Bromoform	45	55	80	20
Essigsäure*)	55	45	80	20
Chlor-benzol	62	38	80	20
Ameisensäure*)	63	37	77	23
Heptan	65	35	—	—
Tetrachlorkohlenstoff	65	35	80	20
Benzol	68	32	83	17
Schwefelkohlenstoff*)	70	30	80	20
Äthylenbromid	75	25	79	21
Methylenchlorid*)	75	25	81	19
Propylbromid	75	25	82	18
Benzoesäure-äthylester	82	18	—	—
Chloroform	83	17	81	19
Äthylbromid	90	10	82	18

*) Reaktion durch „Animpfen“ (vergl. Versuche) eingeleitet.

Wie man sieht, sind die Ausbeuten an Monobrom-keton je nach dem angewandten Lösungsmittel beträchtlich verschieden, wobei die praktisch wohl ausschließlich verwendeten, wie Eisessig, zum Teil sehr

schlechte Ausbeuten ergeben. Aber in keinem Mittel verläuft die Bromierung einsinnig, sondern es entsteht stets mehr oder weniger Dibromverbindung.

Die eben geschilderte Arbeitsweise — sofortige Aufarbeitung nach Verschwinden der Brom-Farbe — wird im Schrifttum häufig empfohlen, weil die beim Stehenlassen mit dem entstandenen Bromwasserstoff auftretende Dunkelfärbung Nebenreaktionen anzeigt. Setzt man sich aber über dieses Bedenken hinweg und unterbricht erst nach $\frac{1}{2}$ —1-stdg. Stehen in der Druckflasche bei 20° durch Eingießen in Wasser usf., so erhält man die Zahlen der Spalte 2) der Tabelle I („Zeit-versuch“). Überraschenderweise zeigen sich nun keine Differenzen in den Ausbeuten an Monobromverbindung bei den einzelnen Lösungsmitteln mehr (Fehlergrenze der Bestimmung etwa ± 2 bis höchstens 3%, vergl. auch die Erläuterungen zur Tabelle I im Versuchs-Teil); in allen Mitteln findet man das gleiche Verhältnis 80:20, d. h., es sind 80% des Broms für die Bildung des Monobrom- und 20% für die des Dibrom-ketons verbraucht worden.

Es fehlt in der Literatur nicht ganz an Beobachtungen, wonach bei Halogenierungen von Methyl-ketonen neben der erwarteten Monohalogen- auch Dihalogenverbindung oder unveränderter Ausgangsstoff gefunden wurde³⁾. Eine Erklärung dafür wird aber nicht gegeben oder sie wird — falls nur das unerwartete Auftreten der Dihalogenverbindung beachtet wurde, in der kondensierenden Wirkung des Halogenwasserstoffs gesucht, die einen Teil des Ketons der erstrebten Reaktion entzieht. Aus dem Vergleich der Zahlenreihen der Tabelle I ergibt sich indessen leicht die hier vorliegende Gesetzmäßigkeit: aus den oberen Zahlenreihen geht hervor, daß beim Stehenlassen die Monobrom- auf Kosten der Dibromverbindung zugenommen haben muß. Tatsächlich bestätigt der Versuch, daß sich Dibrom-acetophenon und Acetophenon in Eisessig-Bromwasserstoff zur Monobromverbindung proportionieren, jedoch nicht vollständig, sondern nur zu 80%. Die unterste Zahlenreihe (Äthylbromid) ergibt dagegen, daß sich auch Monobrom-keton disproportionieren kann, was sich ebenfalls experimentell bestätigen läßt: ein Mol. reines Monobrom-acetophenon bildet in Eisessig-Brom-wasserstoff bei 20° nach kurzem Stehen je 0.1 Mol. Acetophenon und Dibrom-acetophenon; 0.8 Mol. bleiben unverändert. Mit anderen Worten, die Bromierung des Acetophenons mit einem Molekül Brom führt zu einem Gleichgewicht:



das je nach der Natur des angewandten Lösungsmittels von links oder von rechts erreicht wird, dessen Lage aber (innerhalb der Versuchsfehler) vom Lösungsmittel unabhängig ist.

Prinzipiell die gleiche Gesetzmäßigkeit gilt für alle Methyl-ketone, nur ist die Gleichgewichtslage jeweils eine andere, wie Tabelle II an einigen Beispielen zeigt:

³⁾ P. Fritsch, A. **279**, 312 [1894]; O. Widmann u. E. Wahlberg, B. **44**, 2065 [1911].

Tabelle II.

	Eisessig				Chloroform			
	Sofort-vers.		Zeit-versuch		Sofort-vers.		Zeit-versuch Gleich- gewichtslage	
	M	D	M	D	M	D	M	D
Acetophenon	55	45	80	20	83	17	81	19
<i>p</i> -Chlor-acetophenon	—	—	—	—	—	—	80	20
<i>p</i> -Jod-acetophenon	63	37	(76	24) ⁴	73	27	62	38
3,4-Dichlor-acetophenon	—	—	—	—	—	—	82	18
<i>m</i> -Nitro-acetophenon	—	—	—	—	90	10	85	15
3-Acetyl-phenanthren	84	16	(77	12) ⁴	85	15	84	16

Bei α - und β -Naphthyl-methyl-*keton*, Acetothienon und Pina¹kolin ist eine Bestimmung nicht oder nicht genau möglich, weil hier das Brom, bzw. das Brom-*keton*⁵), Sekundär-reaktionen veranlaßt, zum Beispiel Bromierung des Naphthalin-Kerns, wodurch die Ausbeuten, namentlich bei den „Zeit-versuchen“, zu geringe bleiben.

Die Lage des Gleichgewichts ist also abhängig von der Konstitution des betreffenden Ketons, aber nicht oder wenig von der Temperatur und der Konzentration der Bromwasserstoffsäure, soweit sich darüber eine Aussage machen läßt; denn bei großer Verdünnung und tiefer Temperatur geht die Bromierung so langsam vor sich, daß „Sofort-versuche“ nicht möglich sind, während bei höherer Temperatur oder größerer Konzentration der Bromwasserstoffsäure die Gleichgewichtslage durch Kondensations-Reaktionen gestört wird.

Für die Praxis der Bromierung von Methyl-*ketonen* ergeben sich aus dem bisherigen bereits wichtige Folgerungen:

1) Die vollständige Überführung von Methyl-*ketonen* in die Monobromverbindungen gelingt mit einem Mol. Brom nicht; um die Menge der stets entstehenden Dibromverbindung zu verringern, muß man einen Keton-Überschuß nehmen, der um so größer sein muß, je mehr das Gleichgewicht (2) auf der Seite der Disproportionierung liegt. Die Lage des Gleichgewichts ermittelt man zweckmäßig durch einen „Zeit-versuch“ in Chloroform (s. Versuche).

2) Eisessig, Tetrachlor- oder Schwefelkohlenstoff sind als Lösungsmittel nur dann geeignet, wenn man nach erfolgtem Brom-Verbrauch kurze Zeit stehen läßt, weil sich bei ihnen das Gleichgewicht (2) von rechts her einstellt und zwar, wie man aus Tabelle III ersieht, in weniger als 3 Min., wenn man in der Druckflasche arbeitet und so die gesamte Bromwasserstoffsäure zur Wirkung kommen läßt.

3) Chloroform und Äthylbromid sind die geeignetsten Lösungsmittel für die Bromierung von Methyl-*ketonen*.

4) Man verwendet für solche Bromierungen etwa 5—10 Raumteile Lösungsmittel und verzichtet nach Möglichkeit auf Wärme-Zufuhr.

⁴) vergl. hierzu die Bemerkungen im Versuchs-Teil.

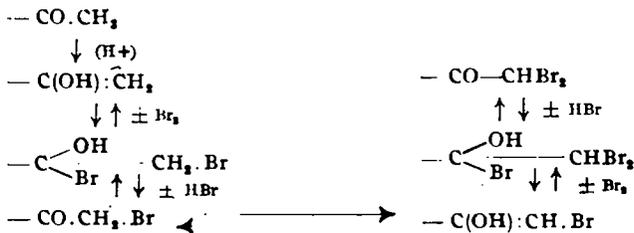
⁵) B. 69, 614 [1936].

Tabelle III.

Geschwindigkeit der Gleichgewichts-Einstellung bei der Bromierung von Acetophenon (Temp. etwa 35°).

	sofort		30 Sek.		3 Min. nach Brom-Verbrauch	
	M	D	M	D	M	D
in Eisessig.....	55	45	67	33	80	20
in Tetrachlorkohlenstoff	65	35	71	29	80	20

Das Auftreten eines Gleichgewichts bei der Bromierung von Methylketonen läßt erkennen, daß die Theorie von Lapworth nach zwei Richtungen zu ergänzen ist: 1) muß man annehmen, daß die Aktivierung durch die H-Ionen nicht nur dem Methylketon, sondern auch dem Brommethylketon zuteil wird, dessen Menge ja nicht mehr, wie bei Lapworth's Versuchen, im Verhältnis zum Methylketon gering bleibt, sondern das gegen den Schluß in zunehmendem Maße im Überschuß vorhanden ist; allein diese Annahme kann das Auftreten von Dibromverbindung, also die Disproportionierung, erklären. 2) aber ist die kürzlich¹⁾ hervorgehobene Tatsache in Rechnung zu stellen, daß die Bromwasserstoffsäure enthalogenierend wirkt. Danach lagert sich HBr an den Carbonyl-Sauerstoff der Dibromverbindung an zu $-\text{C}(\text{OH})(\text{Br})\cdot\text{CHBr}_2$ und das daraus abgespaltene Brom wird von dem durch die H-Ionen aktivierten Methylketon aufgenommen; so erklärt sich die Proportionierungs-Reaktion. Die Bromwasserstoffsäure übt also auf verschiedenen Wegen entgegengesetzte Wirkungen aus, die sich aber gegenseitig nicht aufheben, sondern deren Stärke-Verhältnis in der Lage des Gleichgewichts zum Ausdruck kommt. Beide Wirkungen werden durch Erhöhung der Temperatur und der HBr-Konzentration anscheinend gleich stark beeinflusst. Das folgende Schema verdeutlicht die gemachten Annahmen:



Dabei ist die früher diskutierte Möglichkeit^{*)}, daß das aktivierte Bromketon auch HBr anlagern und dann Brom abspalten könnte, nicht berücksichtigt.

Recht auffallend ist, daß sich, wie aus der Tabelle I hervorgeht, das Gleichgewicht (2) in einigen Lösungsmitteln von links, in anderen aber, und zwar den meisten, von rechts her einstellt. Die Erklärung dafür dürfte darin zu suchen sein, daß in ersteren zur Aktivierung fast des gesamten

^{*)} B. 69, 614 [1936], u. zw. S. 619.

Methyl-ketons bereits geringe Mengen H-Ionen genügen, die also katalytisch wirken; es erfolgt dann die Brom-Aufnahme, noch bevor auch das Monobrom-keton aktiviert werden konnte, und das Gleichgewicht stellt sich nach Maßgabe der langsamer verlaufenden disproportionierenden Wirkung des Bromwasserstoffs ein. Das ist der Fall beim Äthylbromid und auch, wie namentlich der Versuch mit *p*-Jod- und *m*-Nitro-acetophenon zeigt (Tabelle II), beim Chloroform. Dagegen verlangen die Ketone in Acetylen-tetrachlorid usw. zu ihrer Aktivierung eine größere, etwa stöchiometrische H-Ionen-Menge; die Aktivierung geht langsamer vor sich, und da ihr die Brom-Aufnahme unmittelbar folgt, so ist neben Keton auch Monobrom-keton zunehmend reichlich vorhanden, das nun seinerseits aktiviert wird. Erst wenn das zugesetzte Brom verbraucht ist, macht sich die proportionierende Wirkung des Bromwasserstoffs stärker geltend, bis die Lage des Gleichgewichts (2), jetzt von rechts her, erreicht ist.

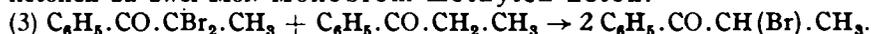
Merkwürdig ist noch, daß zwischen der Reihenfolge der Lösungsmittel in Tabelle I und ihrer physikalischen Natur kein Zusammenhang erkennbar ist; besonders auffallend ist in dieser Hinsicht das unterschiedliche Verhalten von Chloroform und Bromoform, sowie von Äthyl- und Propylbromid. Da bekannt ist, daß die Gegenwart von Wasser die Aktivierbarkeit der Ketone durch H-Ionen herabsetzt⁷⁾, so wurde vermutet, daß der mehr oder weniger große Wasser-Gehalt die Unterschiede verursacht. Doch fiel der Versuch in Acetylentetrachlorid auch nach sorgfältiger Trocknung der Reagenzien und des Lösungsmittels genau so aus, so daß die Wassermengen, die etwa von Einfluß sind, geringer sein müssen als die, die durch die Trocknung entfernt wurden. Man muß außerdem bedenken, daß in die Zahlen der Tabelle I nicht nur eine bestimmte Eigenschaft der Lösungsmittel sondern mehrere eingegangen sind, so daß die Feststellung eines Zusammenhangs erschwert ist.

Die Auffassung, daß der Bromwasserstoff bei der Bromierung aktiver Methylengruppen auf verschiedenen Wegen entgegengesetzte Wirkungen ausübt, wird durch die Resultate bei der Chlorierung von Methyl-ketonen bestätigt. Es ist bereits früher⁸⁾ darauf hingewiesen worden, daß Chlorwasserstoff auf Chlor-ketone nicht enthalogenierend wirken kann. Andererseits veranlaßt er durch seine H-Ionen natürlich genau so wie Bromwasserstoff die Aktivierung von Ketonen und -- in Erweiterung dieser bereits von Lapworth getroffenen Feststellung -- von Chlor-ketonen. Man muß daher im Sinne der bisherigen Ausführungen schließen, daß sich bei Chlorierungen nur die disproportionierende Wirkung des entstehenden Chlorwasserstoffs geltend macht. Es ergibt sich daraus eine wichtige praktische Konsequenz: Die geeignete Wahl des Lösungsmittels ist bei Chlorierungen von Methyl-ketonen mit einem Mol. Chlor besonders wichtig. Da Eisessig und die anderen in der Tabelle I oben stehenden Mittel die Disproportionierung begünstigen, und da die Proportionierung hier nicht möglich ist, so sind diese Mittel für Chlorierungen weniger geeignet als Chloroform. Aber auch darin entsteht natürlich stets etwas Dichlor-keton.

⁷⁾ A. Lapworth, Journ. chem. Soc. London **95**, 2187 [1908]; I. Cohen, Journ. Amer. chem. Soc. **1930** **11**, 2827.

⁸⁾ B. **69**, 614 [1936], u. zw. S. 616.

Bei einer Ausdehnung der bei den Methyl-ketonen gewonnenen Erkenntnisse auf Methylene-ketone ist zu bedenken, daß die Bromierung von Gruppen wie —CO.CHBr— oder —CO.CHBr_2 , die nur noch ein H-Atom an dem zu bromierenden C-Atom tragen, meist schwer gelingt; α,α -Dibrom-äthyl-phenyl-keton wird nur durch „stufenweise Bromierung“⁹⁾ erhalten; das bisher unbekanntes ω -Tribrom-acetophenon ist auch nach dieser Methode nicht zugänglich, sondern nur durch Abfangen des Bromwasserstoffs mit Kaliumacetat. Bei den Methylene-ketonen liegt daher im allgemeinen das (2) entsprechende Gleichgewicht viel mehr links, auf Seiten der Monobromverbindung, und aus dem gleichen Grunde braucht für das Gleichgewicht (2) selbst das Auftreten auch von ω -Tribrom-acetophenon nicht in Betracht gezogen zu werden. Es wird aber Methylene-ketone geben, bei deren Bromierung die Disproportionierung stärker hervortritt. Dagegen proportionieren sich [Dibrom-methylen]-ketone nach Gleichung (3) in Gegenwart von HBr leicht und wohl praktisch vollständig mit Methylene-ketonen zu zwei Mol. Monobrom-methylen-keton:



Entsprechend setzt sich ω -Tribrom-acetophenon mit zwei Molekülen Acetophenon um:



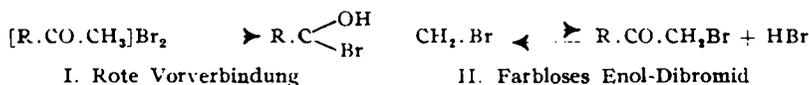
wobei sich natürlich das Monobrom-acetophenon gemäß (2) teilweise (zu 20%) disproportioniert. Beim Übergießen von ω -Tribrom-acetophenon mit Eisessig-Bromwasserstoff beobachtet man kurze Zeit das Auftreten der braunen Brom-Farbe, die aber rasch nach gelb verblaßt. Diese Erscheinung gleicht also der bei der α - γ -Wanderung des Broms im Brom-acetessigester⁸⁾, mit der die Proportionierung wesensgleich ist. In beiden Fällen handelt es sich um eine intermolekulare Bromierung durch ein Brom-keton. Di- und Tribrom-ketone und -aldehyde können sich natürlich nicht nur mit den ihnen zugrunde liegenden Ketonen bzw. Aldehyden proportionieren, sondern mit beliebigen anderen. Dadurch wird es verständlich, daß, wie nächstens gezeigt werden soll, etwa das Bromal Verbindungen wie Acetophenon oder Phenacyl-pyridiniumbromid zu bromieren vermag (W. Heffe). Die Gleichungen (3) und (4) enthalten zugleich den Beweis für die Konstitution der in Rede stehenden Polyhalogenketone, insbesondere also dafür, daß das zweite bzw. dritte Bromatom nicht etwa den Phenylkern bromiert hat.

Da die vorliegende Untersuchung ergeben hat, daß und in welcher Weise die Bromwasserstoffsäure bei Bromierungen stört, besonders wenn es sich um die Gewinnung der Monobromverbindungen handelt, könnte man meinen, daß durch Abfangen des Bromwasserstoffs, etwa mit Kaliumacetat, alle mit ihrem Auftreten verbundenen Schwierigkeiten beseitigt werden. Unerwarteterweise zeigt aber der Versuch das Gegenteil: bromiert man Acetophenon in Eisessig mit einem Mol. Brom in Gegenwart von $1\frac{1}{2}$ Mol. Kaliumacetat durch Erhitzen auf dem Wasserbade (in der Kälte tritt keine Reaktion ein, da infolge des Fehlens des HBr keine Keton-Aktivierung erfolgen kann), so erhält man mehr Dibrom-keton als ohne Acetat-Zusatz. In Wirklichkeit bedeutet aber dieses Resultat keinen Widerspruch

⁹⁾ B. 69, 615 [1936].

zu der Feststellung, daß die Bromwasserstoffsäure die Disproportionierung veranlaßt, sondern vielmehr eine Bestätigung. Für die Vorgänge bei der Bromierung in Gegenwart von Kaliumacetat dürfte nämlich folgende Erklärung zutreffen: zunächst wird ein Wasserstoff der Methylgruppe durch Brom ersetzt, und zwar wahrscheinlich nicht nach (1), sondern durch direkte Substitution, deren Möglichkeit bei solchen Ketonen H. Leuchs¹⁰⁾ bewiesen hat. Das in jedem Fall gleichzeitig entstehende Molekül HBr kann nun nicht ein anderes Molekül Keton aktivieren, da es auf dem Wege dahin vom Kaliumacetat abgefangen wird. Wohl aber aktiviert es, bevor es die Salzbildung eingeht, infolge der räumlichen Nähe das Brom-keton, aus dem es entstanden ist, ein Vorgang, der durch die verhältnismäßig hohe Temperatur begünstigt wird. Das so aktivierte Keton ist nun in der Konkurrenz um das Brom dem nicht aktivierten Methyl-keton gegenüber so überlegen, daß es sogleich weiter bromiert wird; außerdem entsteht natürlich Benzoyl-carbinol-acetat. Wohl aus einem ähnlichen Grunde gelingt es auch nicht, durch Zusatz von Calciumcarbonat oder durch Bromieren unter Wasser oder ohne Lösungsmittel, die Disproportionierung zu vermeiden.

In diesem Zusammenhang sei eine Bemerkung über die Vorgänge eingeschaltet, die die Bromierung aktivierbarer Methylgruppen einleiten dürften. Das erste feststellbare Einwirkungsprodukt ist eine rote „Vorverbindung“ aus einem Molekül Brom und einem Molekül Methyl-keton (I), deren Auftreten öfter beobachtet ist¹¹⁾. Es ist nicht bewiesen, ob diese rote Molekülverbindung notwendig bei allen solchen Bromierungen auftritt, sicher aber ist sie Zwischenstufe bei Bromierungen in Tetrachlorkohlenstoff¹²⁾ (und zum Beispiel in Heptan), denn sobald sie gebildet ist, geht die vorher langsam fortschreitende Reaktion rasch zu Ende. Dabei bildet sich zunächst ein Enol-Dibromid (II). Verbindungen dieses Typus sind ebenfalls manchmal isoliert worden¹³⁾; daß sie allgemein auftreten, muß man aus der Beobachtung schließen, daß bei Bromierungen der Moment des Verschwindens des Broms nicht mit dem der Entbindung des Bromwasserstoffs zusammenfällt, sondern ihm zeitlich vorhergeht. Aus der farblosen Verbindung II entsteht unter Abspaltung von HBr III. Erst wenn sich auf diesem Wege etwas HBr gebildet hat, verläuft die weitere Bromierung nach dem Schema von Lapworth:



Streng genommen ist also der Vorgang der Keton-Bromierung, jedenfalls soweit I Zwischenprodukt ist, nicht unabhängig von der Brom-Konzentration, doch ist die langsam verlaufende, dimolekulare Reaktion zwischen

¹⁰⁾ H. Leuchs, B. **46**, 2435 [1913].

¹¹⁾ J. Wislicenus, A. **148**, 208 [1868]; F. L. Hahn, B. **44**, 1552 [1911], der die rote Verbindung aus Acetoveratron + Br₂ als „Enol-Dibromid“ bezeichnet; A. Laurent, A. **48**, 251 [1843]; G. Reddellen, Journ. prakt. Chem. [2] **91**, 221 [1915].

¹²⁾ vergl. C. F. Ward, Journ. chem. Soc. London **128**, 2207/13 [1923], der auf Grund eines damals noch kleinen experimentellen Materials ähnliche Auffassungen über die „vier Stufen der Bromierung“ entwickelt hat.

¹³⁾ R. Willstätter, A. **378**, 122 [1910]; K. H. Meyer, A. **380**, 212 [1911].

Keton und Brom in dem Moment praktisch ausgeschaltet, in dem sich mit ihrer Hilfe eine geringe Menge HBr erst einmal gebildet hat.

Daß die im Grunde einfache Beziehung (2) trotz der vielfältigen Bearbeitung, die die Halogenierung aktiver Methylgruppen erfahren hat, bisher nicht aufgefunden wurde, dürfte auf das Fehlen einer geeigneten Methode zurückzuführen sein, die rasch und sicher die Mengen der in Betracht kommenden Verbindungen zu bestimmen gestattet. Denn deren Trennung gelingt nicht etwa durch Destillation, weil, abgesehen davon, daß die Siedepunkte von Mono- und Dibrom-keton oft nahe beieinander liegen, dabei bereits Proportionierung erfolgt, deren Ausmaß abhängig ist von der Verweildauer im Reaktionsgefäß, der Temperatur und der Natur des Ketons, am meisten aber von etwa vorhandenen Spuren von Bromwasserstoff. Von dieser Tatsache läßt sich vielleicht in der Praxis Gebrauch machen, wenn es sich darum handelt, die Ausbeuten an Monobrom-keton zu verbessern. Daß einfach thermisch die Proportionierung gelingt, ist eine Folge des Bromierungsvermögens der Polybrom-ketone, die ja auch aus neutraler Jodkalium-Lösung Jod auszuschleiden vermögen⁹⁾. Für die vorliegende Untersuchung wurde zur Trennung von Di- und Monobromverbindung deren Umsetzung mit Pyridin herangezogen. Monobrommethyl-ketone setzen sich in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade in wenigen Minuten vollständig zu Acalkyl-cyclammoniumsalzen um: $R.CO.CH_2.Br + C_5H_5N = R.CO.CH_2.N(C_5H_5).Br$, die alle in heißem Alkohol mehr oder weniger löslich sind und sehr empfindliche Farbreaktion zeigen¹⁴⁾. Es gelingt gewöhnlich schon so recht vollständig die Abtrennung von den Dibrom-ketonen, die in Alkohol mit Pyridin nur sehr langsam, ziemlich rasch nach Vertreiben des Lösungsmittels mit reinem Pyridin auf dem Wasserbade reagieren. Es setzen sich dann gleich beide Bromatome um, und gleichzeitig wird der saure Rest alkoholytisch oder hydrolytisch abgespalten: $R.CO.CHBr_2 + 2C_5H_5N + H_2O = R.COOH + H_2C(NC_5H_5.Br)_2$. Man erhält also aus allen Dibrommethylketonen dasselbe Methylen-bispyridiniumbromid¹⁵⁾, das zudem auch in heißem Alkohol praktisch unlöslich ist und sich daher von den Salzen aus den Brom-ketonen, soweit es überhaupt zusammen mit diesen entsteht, leicht abtrennen läßt.

Zusammenfassung:

Es wird gezeigt, daß sich bei der Monobromierung von Methylketonen ein Gleichgewicht einstellt: $2R.CO.CH_2.Br \xrightleftharpoons{HBr} R.CO.CH_2 + R.CO.CHBr_2$, dessen Lage besonders von der Natur des Ketons abhängt; die theoretischen und praktischen Konsequenzen daraus werden erörtert. —

Frl. E. Schöne habe ich wiederum für ihre Hilfe bei den Versuchen zu danken, der „Deutschen Forschungs-Gemeinschaft“ für die gewährten Mittel.

Beschreibung der Versuche.

Bromierung und Aufarbeitung wurden, soweit nichts anderes vermerkt ist, in folgender Weise ausgeführt: $\frac{1}{40}$ Mol. Methyl-keton in 20 ccm

¹⁴⁾ B. 68, 1177 [1935], u. zw. S. 1192.

¹⁵⁾ B. 66, 1391 [1933].

Lösungsmittel wurde in einer 50-ccm-Druckflasche mit $\frac{1}{40}$ Mol. Brom versetzt. Es trat bei 20° gewöhnlich in 1—7 Min., in einigen Mitteln (s. unten) langsamer, Umsetzung ein unter Temperatur-Erhöhung auf 35—40° und Verschwinden der Brom-Farbe. Die Reaktion wurde dann entweder sofort („Sofort-versuch“ der Tabellen I und II) oder nach 15—60 Min. langem Stehen („Zeit-versuch“) unterbrochen; dies geschah durch vorsichtiges Öffnen der Flasche und langsame Zugabe von etwas mehr als $\frac{1}{20}$ Mol. Pyridin oder besser und in den meisten Fällen durch Eingießen des Flaschen-Inhalts in einen Scheidetrichter mit 300 ccm Eiswasser + 30 ccm Chloroform. Man schüttelte gründlich durch, dann noch einmal mit 30 + 2 × 20 ccm Chloroform, dessen erste Anteile auch zum Ausspülen der Druckflasche dienten. Ein besonderer Versuch zeigte, daß bei diesem Schütteln keine nachträglichen Proportionierungen eintreten. Die einzelnen Chloroform-Auszüge wurden nacheinander mit Wasser geschüttelt und ohne Trocknung vereint auf dem Wasserbade im Vakuum eingedampft; dabei trat ein geringfügiger Verlust an Monobrom-keton ein durch dessen Flüchtigkeit mit den Dämpfen; es ist zweckmäßig, vor dem Eindampfen 1 ccm Pyridin hinzuzusetzen, um etwa vorhandene HBr-Spuren unschädlich zu machen. Über dem harzigen Rückstand wurden zur Beseitigung der letzten CHCl_3 -Reste 20 ccm Alkohol verdampft, und dann das zurückbleibende Harz mit heißem Alkohol quantitativ in einen Erlenmeyer-Kolben gespült. Die benötigte Alkohol-Menge betrug je nach der Löslichkeit der erwarteten Salze 20—100 ccm. Die mit 3—4 ccm Pyridin versetzte Lösung wurde auf dem Wasserbade kurze Zeit im Sieden gehalten, dann auf 0° gekühlt und der ersten Krystallisation überlassen. Man wusch die Krystalle gut mit Alkohol-Äther-Gemisch und dampfte die Waschwässer mit dem ersten Filtrat vereint auf etwa 10 ccm ein; durch langsamen Äther-Zusatz wurden dann die letzten Anteile des Pyridiniumsalzes der Monoverbindung ausgefällt. Das Filtrat davon enthielt fast ausschließlich die Dibromverbindung. Es wurde nach Vertreiben des Lösungsmittels mit 10—15 ccm Pyridin im Erlenmeyer-Kolben mit aufgesetztem Bunsen-Ventil für 1 Stde. unter gelegentlichem Schütteln in ein Wasserbad gehängt, dann das erhaltene Methyl-bispyridiniumbromid abfiltriert und mit Alkohol/Äther gewaschen; manchmal enthielt auch die vorhergehende Krystallisation etwas davon, selten die erste. Daher wurden Proben dieser Fraktionen durch Aufnehmen in heißem Alkohol auf Reinheit geprüft, gegebenenfalls der Rückstand abfiltriert und mit der letzten Krystallisation vereinigt. — Dieses Verfahren ist in seinem ersten Teil zugleich das empfehlenswerteste für die Darstellung der Acalkyl-cyclammoniumsalze. Die Vereinigung der bromierten Ketone mit Pyridin führen wir nun stets durch kurzes Kochen in Alkohol durch.

Bromierung des Acetophenons¹⁶⁾.

Die Ausbeuten betragen insgesamt häufig 95% d. Th., bei großem Gehalt an ω -Dibromverbindung weniger, weil, wie ein Kontrollversuch mit reinem ω -Dibrom-acetophenon zeigte, bei der Umsetzung mit Pyridin die Ausbeuten unter den eingehaltenen Bedingungen nur 80% erreichen. Dies ist bei den Zahlen der Tabellen berücksichtigt. Die Ausbeuten beziehen sich stets auf das angewandte Brom. Die Fehlergröße bei den Versuchen mag

¹⁶⁾ Die Versuche über die Chlorierung werden später mitgeteilt.

etwa ± 2 bis höchstens 3% betragen, doch ist bei der Auswertung zu berücksichtigen, daß es bei den „Sofort-versuchen“ naturgemäß nicht gelingen kann, die Reaktion genau nach Verschwinden der letzten Brom-Mengen abzustoppen. Außerdem beginnt die Proportionierung jedenfalls schon vorher, namentlich, wenn das Brom verhältnismäßig langsam verschwindet, so daß der Anteil an Dibromverbindung vorübergehend noch größer sein wird, als bei den „Sofort-versuchen“ angegeben. Geringer sind die Ausbeuten, namentlich an Monobromverbindung, wenn nach erfolgter Reaktion längere Zeit höher erhitzt wurde; es traten dann Kondensations-Reaktionen ein (Bildung von Dypnon usw.). Wurde die Lösung nach erfolgter Bromierung nicht in Wasser zur Aufarbeitung gegossen, sondern die Hauptmenge des Bromwasserstoffs durch einen Kohlensäure- oder Stickstoff-Strom vertrieben (ein in der Literatur häufig angewandtes Verfahren!) und dann wie oben aufgearbeitet, so waren die Zahlen etwa die der „Zeitversuche“.

Die Reaktionen in Eisessig, Ameisensäure, Schwefelkohlenstoff und Methylenchlorid wurden, da sie sonst zu langsam in Gang kamen, durch Zugabe einer kleinen Probe der Lösung, die vorher durch Erhitzen zur Reaktion gebracht wurde, ohne Umschütteln herbeigeführt („Reaktion durch Animpfen“). Die in der Tabelle für Eisessig angegebenen Zahlen blieben dieselben, als zur Eisessig-Lösung das gleiche Volumen von konz. Bromwasserstoff/Eisessig hinzugegeben wurde; die Zahlen des „Zeitversuchs“ in Chloroform wurden auch bei Verwendung der halben Lösungsmittel-Menge nicht verändert. In Tetrachlorkohlenstoff trat bei 20° nach 10—15 Min. Trübung ein, dann krystallisierten rote Prismen der bereits von Ward¹²⁾ beobachteten Molekülverbindung; sie lösen sich nach einiger Zeit unter Entfärbung. In diesem Lösungsmittel lassen sich die krystallisierten Zwischenprodukte der Bromierung auch bei anderen Ketonen fassen, desgleichen in Heptan. Beim Versuch mit Benzoesäure-ester wurde nach erfolgter Reaktion mit Pyridin-Überschuß erhitzt; Äther fällte dann alle Salze, die gut gewaschen wurden; heißer Alkohol trennte das Methylen-bispyridiniumbromid ab. Die Salze aus dem Filtrat wurden nach Verdampfen des Alkohols mit verd. Natronlauge gespalten, die nach dem Ansäuern und Ausäthern erhaltene Benzoesäure gewogen; es entspricht 1 Mol. Benzoesäure = 1 Mol. Monobromverbindung. Die Versuche in Acetylentetrachlorid wurden einmal wie sonst ausgeführt, dann aber nach mehrtägiger Trocknung des Lösungsmittels und des Acetophenons über Chlorcalcium¹⁷⁾ und Destillation des Broms über P₂O₅ wiederholt; die dabei erhaltenen Ausbeuten waren die gleichen wie die mit nicht getrockneten Materialien.

Bromierung in Gegenwart von Kaliumacetat: 5 g Acetophenon in 33 ccm Eisessig erhitzte man mit 6.67 g (1 Mol.) Brom und 6 g Kaliumacetat (1 $\frac{1}{2}$ Mol.) in der Druckflasche auf dem Wasserbade; nach 15 Min. war das Brom völlig verbraucht. Der Inhalt wurde in Wasser gegossen, mit Chloroform geschüttelt und dessen Rückstand mit Pyridin erhitzt. Alkohol ließ dann 1.93 g = 34% d. Th. (korr.) an Methylen-bispyridinium-

¹⁷⁾ Chlorcalcium quillt bei mehrtägigem Stehen mit Acetophenon stark auf, wobei sich eine Molekülverbindung zu bilden scheint.

bromid zurück. Phenacyl-pyridiniumbromid war nur durch die „Chloranil“-Reaktion¹⁴⁾ nachweisbar, aber nicht in Substanz zu isolieren.

Die Proportionierung von 1.39 g ω -Dibrom-acetophenon ($\frac{1}{200}$ Mol.) und 0.6 g Acetophenon ($\frac{1}{200}$ Mol.) in 12 ccm Eisessig/HBr bei 20° führte nach 30 Min. bei 20° zu 78% Monobrom- und 22% Dibromverbindung (isoliert als Pyridiniumsalze). Mit reinem Eisessig (ohne HBr) trat auch in der Hitze keine nennenswerte Proportionierung ein, auch nicht in Eisessig/HCl bei 20°. Fast die gleichen Zahlen wurden erhalten bei der Disproportionierung von reinem ω -Brom-acetophenon nach 30 Min. langem Stehen bei 20° in Eisessig/HBr; in Eisessig/HCl war dagegen keine Disproportionierung zu beobachten. 1.4 g ω -Dibrom-acetophenon, mit 2 g Acetophenon (3.3 Mol.) 5 Min. am Rückflußkühler erhitzt (Dunkelgrünfärbung) und dann destilliert, lieferten 42% d. Th. an Monobrom-keton; im Kolben blieb viel Zersetzungsprodukt zurück. Nach 40 Min. langem Erhitzen von 0.5 g ω -Dibrom-acetophenon mit einem Überschuß an Acetophenon im Wasserbade wurden etwa 2% d. Th. an Monobrom-keton erhalten; wurden beim gleichen Versuch 3 Tropfen *n*-HBr hinzugesetzt, so war die Ausbeute an ω -Brom-acetophenon 95% d. Th. (als Pyridiniumsalz). Beim Stehenlassen von 3,6 g reinem ω -Dichloracetophenon mit 5 ccm Acetophenon in 10 ccm Eisessig/HBr war die Lösung nach 18 Stdn. tiefgrün. Es wurde wie sonst durch Eingießen in Wasser usf. aufgearbeitet und der Rückstand kurze Zeit in wenig Alkohol mit viel Pyridin erhitzt. Äther fällte dann wenig Pyridin-Hydrochlorid, so daß die durch die Grünfärbung angezeigte Reaktion mit der Kondensation zweier Moleküle unter Abspaltung von HCl zu beginnen scheint. Eine Proportionierung ist nicht in feststellbarem Umfang eingetreten.

ω -Tribrom-acetophenon.

1.4 g ω -Dibrom-acetophenon und 1 g Kaliumacetat (2 Mol.) in 20 ccm Eisessig wurden in der Druckflasche mit 0.8 g Brom (1 Mol.) in 10 ccm Eisessig versetzt. Bei 100° war nach 1 Stde. alles Brom verbraucht und Kaliumbromid ausgeschieden. Durch Eingießen in Wasser erhielt man 1.75 g (98%) Substanz; aus 2 Tln. Ligroin farblose Prismen vom Schmp. 65–66°; Sdp.₁₆ 176° (unkorr.).

$C_8H_5OBr_3$ (356.8). Ber. C 26.94, H 1.40. Gef. C 27.01, H 1.62.

Die Proportionierung mit 2 Mol. Acetophenon in Eisessig/HBr ergab (Aufarbeitung nach $\frac{1}{2}$ Stde. bei 20°) 78.6% d. Th. an Monobrom- und 16 bzw. 19% an Dibrom-keton (als Pyridiniumsalz).

Die Lage des Gleichgewichts bei der Bromierung von Pinakolin, Acetothienon, α - und β -Methyl-naphthylketon läßt sich nicht genau bestimmen, weil die Ausbeuten, namentlich bei den „Zeit-versuchen“, durch Nebenreaktionen beeinträchtigt sind. Es zeigt sich dabei das Gemeinsame, daß dem Brom-Verbrauch nur eine kurze „Induktions-Periode“ vorhergeht; selbst in Eisessig geht die Bromierung ohne „Animpfen“ von statten. Es wird hier durch die Sekundärreaktion genügend HBr gebildet, um die Bromierung der Methylgruppe rasch einzuleiten. Die Lösungen bleiben auch nach beendeter Brom-Aufnahme mehr oder weniger gefärbt.

Bromierung des Pinakolins: In Eisessig stellt sich auch hier das Gleichgewicht (2) von rechts her ein; die Ausbeute an Monobrom-keton übersteigt, auch in Chloroform, nicht 70% d. Th., die an Dibrom-keton beträgt beim Zeitversuch in Chloroform 10% d. Th.

Pinakolinyl-pyridiniumbromid¹⁸⁾, farblose Prismen aus 10 Tln. Eisessig oder 3 Tln. Alkohol, Schmp. 203/204°. Kein Verlust bis 100°.

$C_{11}H_{10}ONBr$ (258). Ber. C 51.16, H 6.25. Gef. C 50.76, H 6.28.

Die Ausbeuten an ω -Brom-acetothienon aus 3.15 g Acetothienon in 20 ccm Chloroform mit 4 g (1 Mol.) Brom beim „Zeit-versuch“ betrug 62% Mono- und 20% (korr.) Dibrom-keton; beim „Sofort-versuch“ 65% Mono- und 27% (korr.) Dibrom-Verbindung. Noch erheblich schlechter waren die Ausbeuten in Eisessig.

Ein ähnliches Resultat lieferte die Bromierung des Methyl- α -naphthylketons in Eisessig und in Chloroform. Der Schmp. des α -Naphthacylpyridiniumbromids in der hydratwasser-freien Form liegt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 7 Tln. Alkohol (schmale Prismen) bei 208—209° (unt. Zers.), Sintern ab 206°.

Als Gleichgewichtslage für die Bromierung des Methyl- β -naphthylketons („Zeit-versuch“¹⁹⁾ in Chloroform) ergab sich etwa 78% Mono- und 22% Dibrom-keton. In Eisessig wird auch hier das Gleichgewicht von rechts her erreicht; Schmp. des β -Naphthacylpyridiniumbromids in der krystallwasser-freien Form (prismatische Nadeln aus 12 Tln. Alkohol): 213° (unt. Zers.).

Die Bromierung des 3-Acetyl-phenanthrens in Chloroform wird durch rasches Zufügen von Keton in Chloroform zu 1 Mol. Brom in Chloroform und sofortiges Verschließen der Druckflasche ausgeführt, da die Reaktion sehr rasch einsetzt. Auffallend ist, daß sich das Gleichgewicht (2) in Eisessig hier nicht von rechts einstellt; die Gleichgewichtslage wird hier sofort nach dem Brom-Verbrauch erreicht, der allerdings ziemlich langsam erfolgt.

3-Phenanthracyl-pyridiniumbromid löst sich erst in 90 Tln. heißem Alkohol, aus 8 Tln. heißem Wasser kommen schimmernde Blättchen vom Schmp. 233° (unt. Zers.). Kein Verlust.

$C_{21}H_{16}ONBr$ (378). Ber. C 66.62, H 4.21, Br 21.16.

Gef. „ 66.67, „ 4.23, „ 21.00.

Das Enol-Betain krystallisiert nicht.

p-Chlorphenacyl-pyridiniumbromid bildet aus 5 Tln. Alkohol rechtwinklige Blättchen und andere Formen, teilweise des Hydrats; Verlust bei 100° 2.5—7.5%. Schmp. (getr.) 206° (unt. Zers.), Sintern ab 203°.

$C_{13}H_{11}ONClBr$ (312.5). Ber. C 49.92, H 3.52. Gef. C 49.94, H 3.76.

Das Enol-Betain bildet aus Aceton feine, gelbe Nadeln, die beim Trocknen bei 60° unter Verlust von 1 Mol. Krystallwasser orange werden. Schmp. (getr.) 135—136° (unt. Zers.), Verfärbung ab 132°. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

$C_{13}H_{11}ONCl$ (231.5). Ber. C 67.39, H 4.32. Gef. C 67.47, H 4.59.

Die Bromierung des 3.4-Dichlor-acetophenons (4.72 g) in 20 ccm Chloroform mit 4 g Brom ergab („Zeit-versuch“) 80% Mono- und 13.5

¹⁸⁾ Dissertat. Erich Börner, Berlin 1936, S. 23.

¹⁹⁾ Aufarbeitung nach 3 Min.

bzw. 16.2% Di-bromketon, woraus sich als Gleichgewichtslage etwa 82:18 ergibt. 3.4-Dichlorphenacyl-pyridiniumbromid bildet schimmernde Krystallblätter aus 20 Tln. heißem Alkohol; Schmp. 222° (unt. Zers., die bei 220° beginnt); mäßig löslich in kaltem Wasser. Kein Verlust.

$C_{13}H_{10}ONCl_2Br$ (347). Ber. C 44.96, H 2.88. Gef. C 45.19, H 3.16.

Das Enol-Betain daraus wurde durch Lösen von 1 g Bromid in 150 ccm Wasser mit 1.2-n. Kaliumcarbonat-Lösung in feinen, gelben Nadeln gefällt; Schmp. (aus Aceton) 130—135° (unt. Zers.). Verlust bei 50° im Vak. unter Orangefärbung: 6.7%, ber. für 1 Mol. H_2O 6.7%. Zersetzt sich langsam an der Luft.

$C_{13}H_9ONCl_2$ (266). Ber. C 58.65, H 3.38. Gef. C 58.53, H 3.65.

Die Bromierung des *p*-Jod-acetophenons in Eisessig wurde durch „Animpfen“ eingeleitet, die Brom-Farbe verschwand nur langsam; daher wurde schon beim „Sofort-versuch“ die Gleichgewichtslage erreicht. Beim „Zeit-versuch“ in Eisessig krystallisierte das *p*-Jod-phenacylbromid aus; daher verschiebt sich das Gleichgewicht (2) nach links, was den betr. Wert in der Tabelle II erklärt. In Äthylbromid wurde gefunden: beim „Sofort-versuch“ M:D = 68:32, beim „Zeit-versuch“: 64:36.

p-Jodphenacyl-pyridiniumbromid bildet aus 100 Tln. heißem Alkohol schmale, 6-seitige Blättchen, aus 20 Tln. Wasser zentimeterlange, stark lichtbrechende, prismatische Nadeln vom Schmp. 252—253° (unt. Zers., die ab 248° beginnt).

$C_{13}H_{11}ONBrJ$ (404). Ber. N 3.46. Gef. N 3.37.

Das Enol-Betain fällt auf Zusatz von Kaliumcarbonat-Lösung zur Lösung des Bromids in 200 Tln. Wasser in gelben Nadeln (92% d. Th.); sie verlieren über P_2O_5 das 2 Mol. Wasser entsprechende Gewicht (10%) und färben sich dabei orange. Aus 40 Tln. Aceton: orange Nadeln vom Schmp. 147° (unt. Zers.), Verfärbung ab 140°.

$C_{13}H_{10}ONJ$ (323). Ber. N 4.33. Gef. N 4.85.

m-Nitrophenacyl-pyridiniumbromid, $C_{13}H_{11}O_3N_2Br$ (323), ist durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet: erst 175 Tle. heißer Alkohol oder 10 Tle. heißes Wasser bewirken Lösung; es krystallisieren derbe, 6-seitige Prismen vom Schmp. 244—245° (unt. Zers.).

$C_{13}H_{11}O_3N_2Br$ (323). Ber. Br 24.77. Gef. (kein Verlust) Br 24.43.

Die Spaltung mit heißer *n*-Natronlauge lieferte *m*-Nitro-benzoesäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 141—142°.

Das Pikrat bildet sehr schwer lösliche Nadeln. Das bereits beschriebene Perchlorat²⁰⁾ kommt in 3 verschiedenen Formen: in großen Blättern oder Nadeln des Hydrats vom Schmp. 170—175°, einer wasser-freien Form, die zentimeterlange Nadeln bildet, bei 185° schmilzt, vorher sinternd, herabgelaufen bei 195°, und einer zweiten krystallwasser-freien, die derbe, kleine Polyeder bildet vom etwa gleichen Schmp.

Die Proportionierung des α,α -Dibromäthyl-phenyl-ketons (1 Mol.) mit Äthyl-phenyl-keton (1 Mol.) wurde in Eisessig-Lösung durch Zusatz des gleichen Volumens Eisessig/HBr und 90 Min. langes Stehenlassen bei 20° ausgeführt; dann wurde in Wasser eingegossen, mit Chloro-

²⁰⁾ B. 68, 1188 [1935].

form mehrmals extrahiert, dieses mit Wasser gewaschen und verdampft. Der Rückstand wurde mit wenig Alkohol und überschüssigem Pyridin 1 Stde. erhitzt; viel Äther fällt dann ein Harz, das aus Alkohol/Äther zu Drusen kleiner, zugespitzter Prismen und Nadeln krystallisierte; Ausbeute 89% d. Th. Das [α -Methyl-phenacyl]-pyridiniumbromid entsteht natürlich auch direkt aus α -Bromäthyl-phenyl-keton mit Pyridin in wenig Alkohol. Es ist spielend löslich in kaltem Wasser, ebenso das Enol-Betain daraus. Mit Pikrylchlorid oder Chloranil in Chloroform entstehen wenig charakteristische, braune bis rotbraune Färbungen. Die Spaltung mit *n*-Natronlauge ist bereits ausgeführt²¹⁾.

C₁₄H₁₄ONBr (292). Ber. C 57.53, H 4.80. Gef. (kein Verlust) C 57.89, H 5.12.

Das Perchlorat bildet aus 10 Tln. heißem Wasser zugespitzte Prismen vom Schmp. 142.5°.

170. Alwin Meuwsen: Ester der thioschwefligen Säure, S₂(OR)₂.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. März 1936.)

1) Isomerie und Konstitution der Ester.

In einer früheren Arbeit¹⁾ war die Ansicht vertreten worden, daß die Alkylderivate der hypothetischen thioschwefligen Säure in zwei isomeren Formen auftreten: einer grünlich-gelben von der Struktur S:S(OR)₂ und einer farblosen von der Konstitution RO.S—S.OR. H. Stamm wandte sich in einer Veröffentlichung²⁾ gegen die Existenz der grünlich-gelben Ester-Reihe und legte dar, daß diese nur ein bei der Destillation unverändert übergehendes Gemisch von farblosem Ester mit wenig Schwefelchlorür seien. Die Nachprüfung dieser Behauptung ergab ihre Richtigkeit; damit entfallen auch alle über die irrtümliche Existenz der grünlich-gelben Ester-Reihe seinerzeit gemachten Angaben.

Nicht hingegen der ebenfalls niedergelegte Hinweis auf die Isomerie der farblosen Thioschwefligsäure-ester mit den längst bekannten Alkylsulfonsäure-thioestern. Man kann diese geradezu als die asymmetrischen Ester betrachten, wenn man die farblosen Ester der thioschwefligen Säure als die symmetrisch gebauten Abkömmlinge dieser Säure ansieht. Bei ihren Alkyderivaten liegt somit der gleiche Fall vor, wie bei den analogen Verbindungen der schwefligen Säure selbst:

	symmetrisch	asymmetrisch
H ₂ SO ₃ :	OS(OR) ₂	isomer R SO ₂ .OR
H ₂ S ₂ O ₂ :	S ₂ (OR) ₂	„ R.SO ₂ .SR

Wie eine nach F. Vieböck³⁾ vorgenommene Methoxyl- und Äthoxylgruppen-Bestimmung zeigte, sind in den symmetrisch gebauten Thio-

²¹⁾ B. 66, 608 [1933].

¹⁾ A. Meuwsen, B. 68, 121 [1935].

²⁾ B. 68, 673 [1935].

³⁾ F. Vieböck u. C. Brecher, B. 63, 2818 [1930].