

15. Über die Addition von Benzol an symm. Dibrom-diacetyl

(Carbonylgruppen und arom. Kohlenwasserstoffe, 1. Mitt.)

von Paul Ruggli † und Margrit Herzog †¹⁾,
Jacques Wegmann und Hans Dahn.

(15. XII. 45.)

Im Rahmen von Synthesen in der Diphenyl-butanreihe suchten wir die Darstellung von 1,4-Diphenyl-butandion-2,3, $C_6H_5-CH_2-CO-CO-CH_2-C_6H_5$, das inzwischen auf anderem Wege erhalten wurde²⁾, durch eine doppelte *Friedel-Crafts'sche* Reaktion aus 1,4-Dibrom-diacetyl³⁾ (I), Benzol und Aluminiumchlorid auf einfachem Wege zu erreichen.

Erwärmt man Dibrom-diacetyl (I) mit Benzol und Aluminiumchlorid eine Stunde lang auf 75°, so tritt in der Tat unter mässiger Halogenwasserstoffentwicklung eine deutliche Reaktion ein. Aus dem Produkt lassen sich in 75% Ausbeute farblose Nadeln vom Smp. 90–91° isolieren, für die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{10}H_{10}O_2Br_2$ ergeben. Formal entspricht dies einer Addition von C_6H_6 an Dibrom-diacetyl (I). Da kein Halogenatom abgespalten worden ist, liegt sicher keine echte *Friedel-Crafts'sche* Reaktion vor; mit der Aufklärung des Reaktionsproduktes beschäftigt sich die vorliegende Arbeit.

Der Charakter der Sauerstoffatome in der Molekel $C_{10}H_{10}O_2Br_2$ liess sich nur schwierig ermitteln. Die gewöhnlichen Hydroxylreagentien griffen nicht an, ein Anzeichen dafür, dass höchstens tertiäre Hydroxyle vorliegen. Auch Betainyl-dichlorid⁴⁾ sowie Acetylchlorid und Magnesium⁵⁾ in inerten Lösungsmitteln gaben keine Veränderung; Tertiärbasen verändern den Körper in anderer Weise und konnten daher nicht als Lösungsmittel verwendet werden. Auch der Nachweis von Ketongruppen wird durch Enthalogenisierungen sehr gestört.

Mit p-Toluidin gelangt man zu einem sauerstoff- und halogenfreien Körper $C_{24}H_{22}N_2$, für den wir einstweilen eine Pyrrolstruktur annehmen. Mit o-Phenylendiamin entsteht ein halogenfreier Körper, der ebenfalls noch näher untersucht werden soll. Andere Basen und gebräuchliche Ketonreagentien führten zu keinen definierten Produkten.

¹⁾ Die vorliegende Arbeit ist eine Zusammenfassung der unvollendeten und unveröffentlichten Dissertation *Margrit Herzog*. Nach dem Tode von *M. Herzog* wurde der Abschluss der experimentellen Arbeiten und die Konstitutionsaufklärung von *J. Wegmann* und *H. Dahn* durchgeführt.

²⁾ *P. Ruggli, P. Zeller, Helv. 28, 741 (1945).*

³⁾ *A. 249, 207 (1888); H. Keller, Ph. Maas, C. 1898, I. 23.*

⁴⁾ *Pl. A. Plattner, M. Geiger, Helv. 28, 1362 (1945).*

⁵⁾ *A. Spassow, B. 70, 1926 (1937).*

Die beiden Bromatome der Substanz $C_{10}H_{10}O_2Br_2$ sind sicher verschieden gebunden. Das eine ist sehr beweglich, lässt sich mit Pyridin leicht in ionogene Bindung überführen und ist mit Natriumjodid leicht durch Jod zu ersetzen, wobei man einen Monobrommonoiodkörper erhält; α -Halogenketone wie Phenacylbromid weisen derartig gebundene Bromatome auf. Das andere Bromatom ist so fest gebunden wie ein normales aliphatisches Halogenatom.

Das erste Licht auf die Struktur des Reaktionsproduktes warf der oxydative Abbau. Mit Chromsäure wurde fast quantitativ Phenacylbromid erhalten; hierdurch sind zwei Kohlenstoffatome und ein Brom des Dibrom-diacetyls (I) festgelegt. Da als Ansatzpunkt für den Rest der Molekel nur die Carbonylgruppe des ω -Bromacetophenons in Betracht kommt, liegt für den Körper $C_{10}H_{10}O_2Br_2$ die Annahme der Formel (II) eines 2-Phenyl-1,4-dibrom-acetoin (Brommethyl-phenyl-bromacetyl-carbinol) nahe. Entsprechend wäre der erwähnte Bromjodkörper als 2-Phenyl-1-brom-4-jod-acetoin (III) zu formulieren.

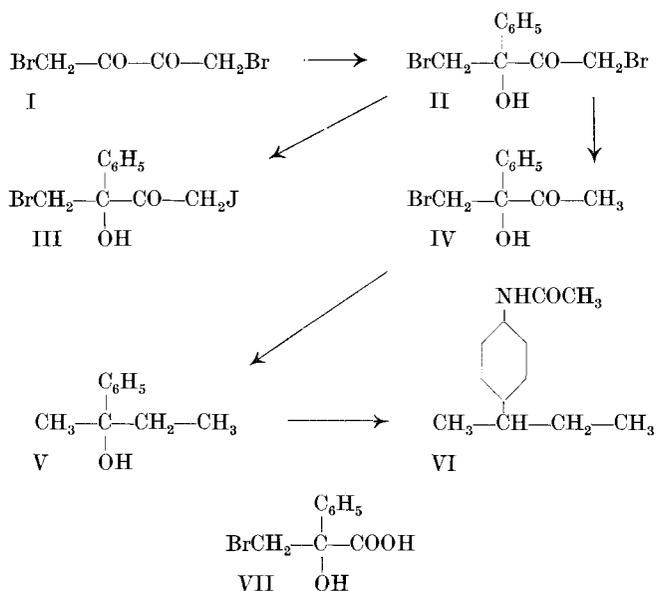
Wir versuchten auch, eine mögliche Zwischenstufe des Abbaus, die α -Brom-atrolactinsäure (VII) zu erhalten. In saurer Lösung setzt die Oxydation sicher zwischen Alkohol- und Carbonylgruppe an; gegen Alkalien dagegen ist die Substanz (II) sehr empfindlich und gibt in wenig durchsichtiger Reaktion Acetophenon. Aus diesem Grunde scheiterte auch der elegante *Kröhnke'sche* Abbau¹⁾, bei dem man das Pyridiniumsalz eines α -Halogenketons mit Natronlauge zur niedrigeren Säure spaltet. Daher liessen wir Natriumhypojodit in nahezu neutraler methanolischer Lösung einwirken, erhielten aber als einzige Säure Benzoesäure, die durch weiteren Abbau aus Phenacylbromid oder Acetophenon entstanden sein muss.

Eine Bestätigung der Struktur des Produktes aus Dibrom-diacetyl und Benzol als Phenyl-dibrom-acetoin (II) wurde durch durchgreifende Reduktion geliefert. Während bei katalytischer Hydrierung keine definierten Produkte gefasst werden konnten, wurde mit Aluminiumamalgam in 90-proz. Alkohol leicht ein Brom, und zwar das der Carbonylgruppe benachbarte, durch Wasserstoff ersetzt. Im so entstandenen 2-Phenyl-1-brom-acetoin (IV) sind die Ketonreaktionen demgemäss nicht mehr behindert. Die oxydative Spaltung liefert immer noch Phenacylbromid. Die weitere reduktive Enthalo-genierung des Monobrom-phenyl-acetoin (IV) geht nur schwierig vonstatten. Bei längerer Einwirkung von Aluminiumamalgam lassen sich nur bromarme ölige Produkte gewinnen. Daher wurde das Monobrom-phenyl-acetoin (IV) direkt nach *Clemmensen* reduziert und enthalo-geniert. Es entsteht Methyl-äthyl-phenyl-carbinol (V), das bereits von *A. Klages*²⁾ aus Acetophenon und Äthylmagnesiumbromid dargestellt worden war. Wir erhielten den Körper in sehr schlechter Ausbeute mit dem Sdp._{12 mm} 110—115°; der unscharfe Siedepunkt dieses Rohproduktes rührt auch daher, dass

¹⁾ *F. Kröhnke*, B. **66**, 604 (1933).

²⁾ B. **35**, 3507 (1907).

unter den energischen Bedingungen der Reaktion die beiden anschließenden Reaktionen teilweise schon vor sich gehen. Da einfache kristallisierte Derivate des Carbinols nicht bekannt sind, erfolgte seine Charakterisierung auf einem von *J. Glattfeld* und *E. Wertheim*¹⁾ eingeschlagenen Weg: Aus dem Carbinol gelangt man durch Wasserabspaltung zum Phenyl-dimethyl-äthylen²⁾, das zum sek. Butylbenzol³⁾ reduziert wird; dies wird in p-Stellung nitriert und zu p-sek. Butyl-anilin reduziert⁴⁾. Dessen Acetylderivat (VI) ist kristallisiert; wir fanden seinen Schmelzpunkt bei 124–125°, in Übereinstimmung mit der Literatur¹⁾.



Damit ist die Ketolstruktur (II) für das Reaktionsprodukt aus Dibrom-diacetyl und Benzol weiter gestützt; ein letzter Beweis, der in der Darstellung von analogen Körpern sowohl durch Addition von aromatischen Kohlenwasserstoffen an Ketone als auch auf bekanntem Wege besteht, findet sich in der folgenden Mitteilung. Überraschenderweise muss sich also eine Molekel Benzol unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid an die Ketongruppe angelagert haben, eine Reaktionsweise, für die wir in der Literatur bisher kaum ein Beispiel finden konnten⁵⁾.

¹⁾ Am. Soc. **43**, 2683 (1921).

²⁾ *B. Radziszewski*, B. **9**, 260 (1876). ³⁾ *A. Klages*, l. c.

⁴⁾ *J. Reilly, W. J. Hickinbottom*, Soc. **117**, 120 (1920).

⁵⁾ Bei Aldehydgruppen wurden gelegentlich analoge Additionen beobachtet; so entsteht aus Phenylglyoxal und Benzol mit Aluminiumchlorid Benzoin (*R. C. Fuson* und Mitarbeiter, Am. Soc. **57**, 1803 (1935); **58**, 1295 (1936); **61**, 412 (1939)). Vgl. auch die Aldehydsynthese mit Chloral nach *A. Dinesmann*, C. r. **141**, 201 (1905); C. **1905**, II. 753.

Experimenteller Teil¹⁾.**Dibrom-diacetyl (I)²⁾.**

Zu einer Lösung von 25 g Diacetyl in 50 cm³ Chloroform, die auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden erwärmt wird, tropft man regelmässig und nicht zu schnell 90 g trockenes Brom in 30 cm³ Chloroform ein. Das Brom wird anfangs rasch, dann immer langsamer entfärbt; wenn alles zugetropft ist, wird die Lösung unter häufigem Umschütteln noch ½ Stunde weiter erwärmt, bis ihre Farbe von rotbraun nach orange umschlägt. Sofort nach Erkalten erfolgt die Krystallisation. Nach 2 Stunden Stehen bei 0° werden die gelben, glitzernden Krystallplättchen abfiltriert und getrocknet. Nach Umkrystallisieren aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff liegt der Schmelzpunkt konstant bei 117° (Lit. 116—117°). Aus der Mutterlauge lassen sich nach Durchschütteln mit Hydrogensulfidlösung und Einengen weitere Mengen gewinnen. Die Gesamtausbeute beträgt 50 g (71% der Theorie).

2-Phenyl-1,4-dibrom-acetoin (II).

In eine Suspension von 6 g (2 Mol) gut gepulvertem Aluminiumchlorid in 40 cm³ absolutem Benzol wird unter Rühren eine 50° warme gesättigte Lösung von 5,5 g Dibrom-diacetyl in 100 cm³ absolutem Benzol in 5 Minuten zulaufen gelassen. Die Mischung färbt sich dabei schmutzig graugrün. Der Kolben wird in ein auf 60° vorgewärmtes Wasserbad gestellt und dieses auf 75° geheizt; dabei tritt schwache Chlorwasserstoffentwicklung auf und die Lösung färbt sich immer dunkler. Nach einer Stunde lässt man erkalten und über Nacht stehen. Dann rührt man die Lösung samt dem geringen schmierigen Rückstand in 250 cm³ Eiswasser ein, fügt 30 cm³ eisgekühlte konz. Salzsäure zu und schüttelt im Scheidetrichter gut durch. Nach Abtrennen wird die braunrote, fluoreszierende Benzollösung mit Magnesiumsulfat und Natriumhydrogencarbonat getrocknet und auf 10 cm³ eingengt. Der Rückstand beginnt schon beim Erkalten zu krystallisieren; die Krystallisation wird durch 10 cm³ Petroläther vervollständigt. Nach Absaugen und Waschen mit Petroläther erhält man 4,5 g farblose Krystalle (62% der Theorie), die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus der dreifachen Menge Benzol-Petroläther (1 : 1) bei 90—91° schmelzen.

3,905; 3,125 mg Subst. gaben 5,372; 4,292 mg CO₂ und 1,200; 0,798 mg H₂O

5,260 mg Subst. gaben 6,136 mg AgBr

0,663 g Subst., 17,61 g Benzol (E = 5,08), Gefrierpunktserniedrigung 0,630°

C₁₀H₁₀O₂Br₂ Ber. C 37,28 H 3,12 Br 49,66% Mol.-Gew. 322

Gef. „ 37,52; 37,46 „ 3,44; 2,86 „ 49,63% „ „ 304

Die Substanz ist in fast allen organischen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich. Permanganat wird leicht reduziert; Silberoxyd in Alkohol von 50° wird in ein Gemisch von Silberbromid und metallischem Silber verwandelt. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird Acetophenon gebildet.

Reaktionen mit Basen.

p-Toluidin. In 13 cm³ Alkohol werden erst 2 g p-Toluidin (3 Mol) und dann 2 g Phenyl-dibrom-acetoin (II) kalt gelöst. Man erwärmt in 15 Minuten auf 75°; beim Abkühlen und Reiben erstarrt die Lösung zu einem lockeren Krystallbrei, der mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet wird. 1,5 g = 53% der Theorie. Nach Umkrystallisieren aus der achtfachen Menge Eisessig oder aus der zwanzigfachen Menge Alkohol erhält man farblose Nadeln vom Smp. 108—109°.

3,693 mg Subst. gaben 11,37 mg CO₂ und 2,09 mg H₂O

4,533 mg Subst. gaben 0,332 cm³ N₂ (24°, 734 mm)

Gefrierpunktserniedrigung in Äthylenbromidlösung

C₂₄H₂₂N₂ Ber. C 85,16 H 6,65 N 8,28% Mol.-Gew. 338

Gef. „ 85,27 „ 6,43 „ 8,13% „ „ 346

¹⁾ Die vorliegenden Experimente stammen zum grössten Teil aus d r unvollendeten Dissertation *Margrit Herzog*.

²⁾ A. Fittig, C. Daimler, H. Keller, A. 249, 207 (1888).

Nur frisch dargestellte Präparate zeigen übereinstimmende Analysenwerte; bei längerem Lagern sinken die CH-Werte, während der N-Gehalt zunimmt, ohne dass der Substanz eine Veränderung anzusehen ist.

Pyridiniumsalz. 0,5 g Phenyl-dibrom-acetoin (II) werden mit 5 cm³ Pyridin verrieben, bis völlige Lösung eintritt. Nach Stehen über Nacht ist eine weisse Substanz auskrystallisiert, die nach Waschen mit absolutem Äther einen Tag lang an der Luft getrocknet wird. Smp. 163—168°.

2,090; 4,812 mg Subst. gaben	3,418; 8,014 mg CO ₂ und	0,830; 1,697 mg H ₂ O
9,158 mg Subst. gaben	0,270 cm ³ N ₂ (15,5°, 737 mm)	
6,065 mg Subst. gaben	5,651 mg AgBr (Gesamthalogen)	
6,310 mg Subst. gaben	2,982 mg AgBr (ionogen gebundenes Brom)	
C ₁₀ H ₁₀ O ₂ Br ₂ ·C ₅ H ₅ N	Ber. C 44,89	H 3,77 N 3,49 Br 39,86
		„ (ionogen) 19,93%
Gef. „	44,60; 45,42 „	4,44; 3,95 „ 3,38 „ 39,65
		„ (ionogen) 20,11%

Das Pyridiniumsalz krystallisiert aus Pyridin mit 1 Mol Krystallpyridin, das es bei längerem Stehen an der Luft wieder verliert. Bringt man das Pyridiniumsalz nach dem Waschen mit Äther sofort in den Exsikkator, so kann man das krystallpyridinhaltige Salz unzersetzt aufbewahren. Der Smp. ist sehr unscharf 131—151°.

4,372; 3,530 mg Subst. gaben	8,045; 6,470 mg CO ₂ und	1,586; 1,308 mg H ₂ O
7,790 mg Subst. gaben	0,379 cm ³ N ₂ (14,5°, 741 mm)	
7,211 mg Subst. gaben	5,697 mg AgBr	

C ₁₀ H ₁₀ O ₂ Br ₂ ·2 C ₅ H ₅ N	Ber. C 50,00	H 4,20	N 5,84	Br 33,30%
	Gef. „	50,19; 49,99 „	4,06; 4,15 „	5,63 „ 33,62%

o-Phenylendiamin. 0,4 g Phenyl-dibrom-acetoin (II) und 0,6 g o-Phenylendiamin (4,5 Mol) werden in 10 cm³ Alkohol 20 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Beim Kühlen und Reiben entstehen gelbe Krystalle, die nach Stehen über Nacht abgesaugt und auf Ton getrocknet werden. Ausbeute 0,2 g. Aus der 25-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert gelbe Nadeln vom Smp. 163—165°.

Gef. C	75,91	H 5,82	N 10,32%
--------	-------	--------	----------

Mit Ammoniak, Anilin, Phenylhydrazin, Semicarbazid-acetat gab Phenyl-dibrom-acetoin (II) nur undefinierte, z. T. harzige Produkte.

Oxydation von Phenyl-dibrom-acetoin (II).

I. 1 g Phenyl-dibrom-acetoin wurde in 4 cm³ warmem Eisessig gelöst und nach Erkalten mit 0,5 cm³ 50-proz. wässriger Chromtrioxydlösung versetzt, wobei die Temperatur auf 15° gehalten wurde. Die dunkle Lösung wurde darauf 1 Stunde lang auf 50° erwärmt; dann wurden weitere 0,5 cm³ Chromtrioxydlösung zugefügt und noch eine halbe Stunde bei 50° gehalten. Nach Kühlen mit Eis, vorsichtigem Ausspritzen mit Wasser und Anreiben wurde das zuerst ausfallende Öl krystallin. Es konnten 0,55 g (90%) Phenacylbromid gewonnen werden, die nach Umkrystallisieren aus 7 cm³ Petroläther bei 49—50° schmolzen und mit käuflichem Phenacylbromid keine Schmelzpunktsenkung gaben.

II. Zu einer Lösung von 1 g Phenyl-dibrom-acetoin (II) in 10 cm³ Methanol wurden unter Rühren gleichzeitig eine Lösung von 1,6 g (2 Mol) Jod in 20 cm³ Methanol und eine Lösung von 1,2 g Kaliumhydroxyd in 15 cm³ 90-proz. Methanol zugetropft. Die Geschwindigkeiten wurden so reguliert, dass die braune Jodfarbe nie völlig verschwand. Die Mischung wurde noch 1 Stunde bei Zimmertemperatur gehalten, dann unter vermindertem Druck eingengt. Nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wurde die Mischung mit Äther erschöpfend extrahiert und aus dem Ätherextrakt die sauren Bestandteile mit verdünnter Sodalösung ausgezogen. Aus dieser wurden sie nach Ansäuern in Äther aufgenommen. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieben 0,1 g farblose Krystalle, die sich

nach Sublimation durch Schmelzpunkt und Benzylthiuroniumsalz als Benzoesäure erwiesen. In den neutralen Extrakten wurde neben Ausgangsmaterial Phenacylbromid und Phenyl-brom-jod-acetoin (III) gefunden.

2-Phenyl-1-brom-4-jod-acetoin (III).

1 g Phenyl-dibrom-acetoin (II) wurde mit einer 15-proz. Lösung von Natriumjodid (2,4 Mol) in Aceton versetzt. Sofort schied sich Natriumbromid ab, das nach 3 Stunden Stehen abgesaugt wurde. Die Bestimmung von umgesetztem Brom als Silberbromid ergab 1,02 Atome Br. Das Acetonfiltrat wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit wenig Wasser gewaschen. Nach Dekantieren blieb ein weisses Pulver; Ausbeute 1,05 g. Aus 13 cm³ Benzin krystallisierten feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Smp. 86—87°. 5,337 mg Subst. gaben 6,345 mg CO₂ und 1,401 mg H₂O
8,050 mg Subst. gaben 9,114 mg Ag-halogenide (Gesamthalogen)
6,590 mg Subst. verbrauchten nach *Zacherl-Kraink* 1,799 cm³ 0,01-n. NaOH (alkalimetrische Bestimmung von Br neben J)

C ₁₀ H ₁₀ O ₂ BrJ	Ber. C 32,52	H 2,73	Br 21,66	J 34,40%
	Gef. „ 32,42	„ 2,94	„ 21,40 ¹⁾ ; 21,82 ²⁾	„ 33,99 ¹⁾ ; 33,57% ³⁾

2-Phenyl-1-brom-acetoin (IV).

2 g Phenyl-dibrom-acetoin (II) wurden in 20 cm³ Alkohol gelöst und mit 2 cm³ Wasser und darauf mit 2 g Aluminiumamalgam⁴⁾ versetzt. Dabei trat Selbserwärmung bis gegen 50° ein. Man erwärmte 6 Stunden im Wasserbad auf 60—70° und trierte dann in 100 cm³ Eiswasser. Nach 2 Tagen waren 0,9 g Krystalle vom Smp. 30—31° ausgefallen (60% der Theorie). Nach Umkrystallisieren aus der 15-fachen Menge Petroläther wurden farblose Nadeln vom Smp. 31—33° erhalten.

3,975 mg Subst. gaben 7,200 mg CO₂ und 1,562 mg H₂O
6,904 mg Subst. gaben 5,374 mg AgBr

C ₁₀ H ₁₁ O ₂ Br	Ber. C 49,38	H 4,53	Br 32,92%
	Gef. „ 49,43	„ 4,39	„ 33,12%

Semicarbazon. 0,55 g Phenyl-brom-acetoin (IV) in 2 cm³ Alkohol wurden mit einer verdünnten alkoholischen Lösung von Semicarbazidacetat (aus 1,2 g Hydrochlorid) 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es krystallisierten 0,5 g farbloßes Semicarbazon (74%), das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus der 30-fachen Menge Xylol bei 145—146° schmolz.

3,799 mg Subst. gaben 6,130 mg CO₂ und 1,650 mg H₂O
3,583; 3,019 mg Subst. gaben 0,438; 0,371 cm³ N₂ (17°, 732 mm; 20°, 743 mm)
5,862 mg Subst. gaben 3,676 mg AgBr

C ₁₁ H ₁₄ O ₂ N ₃ Br	Ber. C 44,00	H 4,70	N 14,00	Br 26,63%
	Gef. „ 44,03	„ 4,86	„ 13,86; 14,00	„ 26,69%

Oxydation. 0,75 g Phenyl-brom-acetoin (IV) wurden mit 4 cm³ Eisessig vermischt und durch stufenweises Zufügen von 1,1 cm³ 50-proz. wässriger Chromtrioxydlösung (entsprechend 2,8 O-Atomen) wie für das Phenyl-dibrom-acetoin beschrieben, oxydiert. Nach Erkalten und Zusetzen von 12 cm³ Wasser schieden sich 0,5 g Phenacylbromid vom Smp. 47—50° (Lit. 50°) ab.

Methyl-äthyl-phenyl-carbinol (V).

3 g Phenyl-bromacetoin (IV) werden nach *Clemmensen* mit 4 g amalgamiertem Zink und 10 cm³ konz. Salzsäure 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abkühlen werden 50 cm³ Wasser zugefügt, die Lösung ausgeäthert und der ätherische Extrakt mit Natriumhydrogencarbonat entsäuert und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abddestillieren des Äthers zurückbleibende orange Öl ist noch schwach bromhaltig. Es wird

¹⁾ Aus Gesamthalogenbestimmung.

³⁾ Aus der Differenz.

²⁾ Aus alkalimetrischer Bestimmung.

⁴⁾ *Houben* II, 256.

zur völligen Enthologenierung in 20 cm³ Eisessig aufgenommen und mit 8 g Zinkstaub 24 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zufügen von 50 cm³ Wasser wird erneut ausgeäthert, mit Hydrogencarbonat entsäuert und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Rektifizieren erhält man wenig leicht gelbliches Öl vom Sdp._{12 mm} 110—115° (Lit. Sdp._{16 mm} 103°).

p-sek. Butyl-acetanilid (VI).

Zur schärferen Identifizierung wurde das Carbinol (V) nach *J. Glattfeld* und *E. Wertheim*¹⁾ durch Wasserabspaltung bei 100° in Phenyl-dimethyl-äthylen verwandelt, dieses mit Natrium in feuchtem Äther zu sek. Butyl-benzol reduziert, dann mit Salpetersäure-Schwefelsäure in p-Stellung nitriert und mit Zinn und Salzsäure die Nitrogruppe reduziert. Das Acetylderivat des p-sek. Butylanilins (VI) schmolz nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 124—125° (Lit.¹⁾ 125°).

Wir danken Herrn Dr. *R. Gunst* für die Zusammenstellung der sorgfältigen Arbeiten von *Frl. M. Herzog*.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

16. Über die Synthese von Aryl-ketolen durch Addition von aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Diacetylreihe

(Carbonylgruppen und arom. Kohlenwasserstoffe, 2. Mitt.²⁾)

von *Jacques Wegmann* und *Hans Dahn*.

(15. XII. 45.)

Wie wir in der vorstehenden Mitteilung zeigen konnten, reagiert Dibrom-diacetyl mit Benzol und Aluminiumchlorid nicht unter Halogenwasserstoffabspaltung nach dem *Friedel-Crafts*'schen Typus, sondern lagert Benzol an eine Carbonylgruppe an und bildet 2-Phenyl-1,4-dibrom-acetoin (IV). Um den Geltungsbereich dieser unerwarteten Additionsreaktion zu untersuchen, haben wir auf eine Reihe von Verbindungen der Diacetyl- und Dipropionylreihe aromatische Kohlenwasserstoffe und Aluminiumchlorid einwirken gelassen.

Zur Feststellung, ob diese Additionsreaktion an die Anwesenheit von Halogen im Diketon gebunden ist, haben wir zunächst das Verhalten von Diacetyl gegen Benzol und Aluminiumchlorid geprüft. Aus dieser Reaktion resultierte in 48% Ausbeute ein farbloses Öl vom Sdp._{10 mm} 132°, das wir durch seine Derivate als das erwartete 2-Phenyl-acetoin (I) identifizierten. Dieser Körper war schon von *Diels* und *Johlin*³⁾ aus Diacetyl-mono-(methyl-p-tolyl)-hydrazon mit Phenylmagnesiumbromid und anschließende Hydrolyse des Hydrazons erhalten worden. Wir erhielten 2-Phenyl-acetoin (I) auf einfacherem Wege in 31% Ausbeute, als wir 1 Mol Phenylmagnesiumbromid auf Diacetyl einwirken liessen. Man erreicht

¹⁾ Am. Soc. **43**, 2683 (1921).

²⁾ 1. Mitt., Helv. **29**, 95 (1946).

³⁾ B. **44**, 403 (1911).