

## Brommethylierung des Acetophenons.

Von

L. Schmid und H. Schultes.

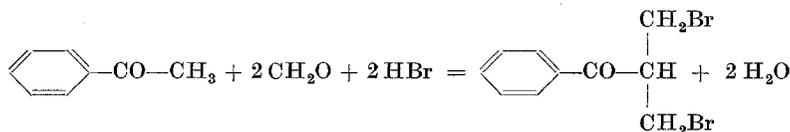
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 10. Juli 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Nach dem Gelingen der Synthese des Para-chlormethyl-acetophenons<sup>1</sup> wurde eine Darstellung des isomeren Meta-chlormethyl-acetophenons angestrebt.

Versuche zur Chlormethylierung des Acetophenons sind bereits von *G. Vavon*, *J. Bolle* und *J. Calin*<sup>2</sup> sowie von *R. C. Fuson* und *C. H. McKeever*<sup>3</sup> erwähnt, ohne daß diese Autoren definierte Reaktionsprodukte hätten fassen können.

Im Hinblick darauf, daß nach *G. Darzens*<sup>4</sup> die Brommethylierung im allgemeinen bessere Resultate liefert als die Chlormethylierung, ließen wir Bromwasserstoff und Formaldehyd auf Acetophenon wirken, und zwar bei Gegenwart von Zinkchlorid und Eisessig als Katalysatoren. Das von uns isolierte Reaktionsprodukt war nun nicht durch eine Substitution im Kern entstanden; es erfolgte vielmehr eine solche in der Seitenkette. Die Umsetzung war unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht bei einem Monosubstitutionsprodukt stehen geblieben, sondern hatte zur Bildung des  $\omega,\omega$ -Di-brommethyl-acetophenons (I) geführt.



<sup>1</sup> *L. Schmid*, *W. Swoboda* und *M. Wichtl*, *Mh. Chem.* **83**, 185 (1952).

<sup>2</sup> *G. Vavon*, *J. Bolle* und *J. Calin*, *Bull. Soc. chim. France* (5), **6**, 1025 (1939).

<sup>3</sup> *R. C. Fuson* und *C. H. McKeever*, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 784 (1940).

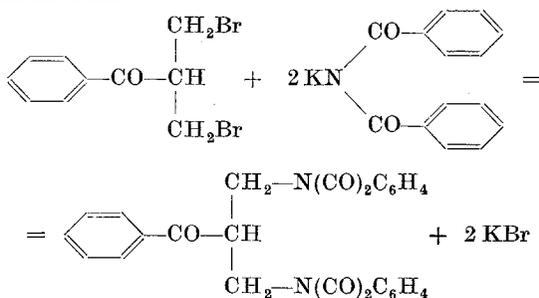
<sup>4</sup> *G. Darzens*, *C. R. Acad. Sci. Paris* **208**, 818 (1939).

Die prinzipielle Frage, ob überhaupt eine Kernsubstitution eintritt oder nicht, muß deshalb offen gelassen werden, weil an definierbaren Verbindungen ausschließlich (I) erhalten werden konnte. Aus dem übrigen harzigen Reaktionsgemisch war es unmöglich, definierte einheitliche Verbindungen herauszuarbeiten.

Für das Reaktionsprodukt (I), welches als gelbes Öl anfiel, ließ sich die Konstitution aus folgenden Tatsachen herleiten:

a) Oxydation von (I) mit Kaliumpermanganat gibt ausschließlich Benzoesäure.

b) Darstellung des Diphthalimido-isobutyrophenons (II) aus (I) und Phthalimidkalium:



c) Darstellung des Oxims von (II).

d) Katalytische Entbromung von (I) zum Isobutyrophenon (III) und

e) Bereitung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons von (III) und Vergleich mit einem nach<sup>5</sup> dargestellten Präparat durch die Mischprobe.

### Experimenteller Teil.

#### *Di-brommethyl-acetophenon (I).*

In einem Sulfierkolben mit Rührwerk, Thermometer, Gasein- und -ableitungsrohr wurden 37 g Acetophenon, 14 g Paraformaldehyd sowie 20 ml Eisessig gut vermischt und mit 10 g frisch geschmolzenem und gepulvertem Zinkchlorid unter Rühren versetzt. Der Bromwasserstoff wurde in den ersten 30 Min. unter Eiskühlung eingeleitet; in der folgenden Stunde steigert man die Temp. langsam bis auf zirka 55°. Gesamtverbrauch an HBr 66 g. Nach Stehen über Nacht wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, in Äther aufgenommen und getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers destilliert (I) als schwach gelbes Öl bei 110 bis 112°/3 mm in einer Ausbeute von 19 g. Es empfiehlt sich, in kleinen Mengen zu destillieren.

Aus dem harzigen Destillationsrückstand ließen sich weder durch weitere Destillation noch durch Kristallisationsversuche definierbare Substanzen isolieren. Bemerkenswert erscheint die große Beständigkeit des Rückstandes gegen heiße Schwefel- und Salpetersäure sowie die auffallend geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, im Gegensatz zu einer guten Löslichkeit vor dem Abdestillieren von (I).

<sup>5</sup> D. P. Evans, J. chem. Soc. London 1936, 785.

(I) wurde zur möglichst vollständigen Entfernung von eventuell gelöstem HBr in Äther gelöst und mit verd. Natriumbicarbonatlösung gewaschen. (I) ist äußerst licht- und feuchtigkeitsempfindlich.

*Oxydation von (I) mit Kaliumpermanganat.*

1 g (I), fein verteilt in 1%iger Natronlauge, verbraucht in 1 Std. bei Wasserbadtemp. 80 ml 5%iger Kaliumpermanganatlösung. Ausbeute 79%. Das Oxydationsprodukt schmilzt bei 124°; Mischschmp. mit Benzoesäure 124°.

*Diphtalimido-isobutyrophenon (II).*

1 g (I), 1,2 g Phthalimidkalium und 10 ml Alkohol 3 Std. am Wasserbad erhitzen. Das Reaktionsgemisch wird zur Lösung des gebildeten Kaliumbromids mit zirka 10 g Eis verdünnt. Unlösliche Kristalle (II) absaugen, mit verd. Alkohol waschen und trocknen. Aus Alkohol weiße Nadeln, Schmp. 156°.

$C_{26}H_{18}O_5N_2$ . Ber. C 71,23, H 4,14, N 6,39. Gef. C 71,17, H 4,21, N 6,62.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol:

Ber. 438,4, Gef. 442.

*Oxim von (II).*

0,08 g (II), 0,1 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0,14 g Kaliumacetat in 15 ml abs. Alkohol 5 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzen. Nach Wasserzusatz weißer, flockiger Niederschlag; aus einem Gemisch von 17 ml Alkohol und 25 ml Wasser Kristalle vom Schmp. 235°.

*Isobutyrophenon.*

1,011 g (I), 3 g Katalysator, hergestellt nach *M. Busch* und *H. Stove*<sup>6</sup>, verbrauchen bei Gegenwart von 50 ml Alkohol in 30 Min. 82 ml Wasserstoff. Ber. 74 ml.

Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Wegdampfen des Alkohols destilliert das Keton aus dem Kugelrohr bei 115 bis 120° Badtemp. und 5 mm.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon aus Alkohol und auch aus Eisessig orangefelbe Nadeln. Schmp. 163°.

Mischprobe mit dem 2,4-Dinitro-phenylhydrazon eines nach<sup>5</sup> dargestellten Isobutyrophenons 163°.

Die Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

<sup>6</sup> *M. Busch* und *H. Stove*, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 1063 (1916).