

30 At% Al bei: $a = 6,76_2$; $c = 5,36_1$ kX · E; und $c/a = 0,7928$. Analog wie beim Zr-Dreistoff besteht auch hier ein vollständiger Übergang zwischen Hf_2Al und Hf_2Si (s. Tab. 2). Interessant ist, daß Anzeichen für die Existenz von ZrAl nicht gefunden wurden, während HfAl sich als ziemlich stabil erweist.

Diese Arbeit kam durch teilweise Unterstützung des US. Governments, Contract No. 91-591 EUC-1487 zustande, wofür wir bestens danken.

Untersuchungen über die Halogenierung von Benzalacetophenon, 1. Mitt.:

Bromierung

(Kurze, vorläufige Mitteilung)

Von

S. Y. Ambekar, S. D. Jolad und S. Rajagopal

Aus dem Department of Chemistry, Karnatak University, Dharwar, Süd-Indien

(Eingegangen am 23. Oktober 1961)

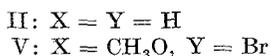
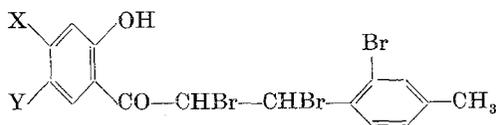
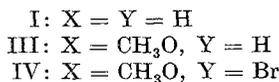
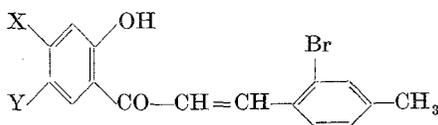
Die Bromierung von (teilweise mit Alkylgruppen verätherten) Polyhydroxychalkonen, die reaktive Hydroxylgruppen im Benzoylteil des Moleküls besitzen, wird unter kontrollierten Bedingungen untersucht. Die Ergebnisse stimmen mit früheren Beobachtungen überein, daß die Bromsubstitution am Kern (u. zw. an der 5'-Position, falls diese frei ist) gegenüber einer Addition an der Doppelbindung bevorzugt wird, wenn die Reagentien in äquimolaren Verhältnissen zur Reaktion kommen. Mit überschüssigem Brom in Lösung oder mit flüssigem Brom finden sowohl Substitution als auch Addition statt. Eine elektronentheoretische Interpretation dieser Bevorzugung der Substitution am Kern vor der Addition an der Doppelbindung wird nun zur Diskussion gestellt.

Bekanntlich führt die Bromierung einfacher Benzalacetophenone (Chalkone) zu den durch die Addition an der Doppelbindung gebildeten Dibrom-Derivaten. Vor einiger Zeit wurde von *Jadav* und Mitarbeitern¹ im Falle von Polyhydroxy- und Polyhydroxy-methoxy-chalkonen, die reaktive Hydroxylgruppen im Benzoylteil des Moleküls besitzen, gezeigt, daß unter kontrollierten Bedingungen die Bromierung des Kernes bevorzugter als die Addition an der Doppelbindung erfolgt.

Im Zuge anderer, in unserem Laboratorium ausgeführter Arbeiten, wurde die Bromierung einiger Hydroxychalkone untersucht. So lieferte

¹ *H. P. Vandervalla* und *G. V. Jadav*, Proc. Indian Acad. Sci. **28**, 125 (1948); *V. G. Kulkarni* und *G. V. Jadav*, J. Indian Chem. Soc. **31**, 746 (1954).

2'-Hydroxy-2-brom-4-methyl-chalkon² (I) bei der Bromierung mit einer äquimolaren Menge Brom (in Chloroform oder Eisessig) das erwartete α,β -Dibromid (II). Daß hierbei keine Bromsubstitution am Kern stattgefunden hat, konnte durch die Behandlung des Dibromids II mit KJ nachgewiesen werden, bei welcher das ursprüngliche Chalkon I zurück-erhalten wurde. Andererseits erhielten wir aber bei der gleichartigen Behandlung des 2'-Hydroxy-4'-methoxy-2-brom-4-methyl-chalkons² (III) mit einer äquimolekularen Brommenge (in Chloroform oder Eisessig) das 2,5'-Dibrom-2'-hydroxy-4'-methoxy-4-methyl-chalkon (IV). Die Struktur dieser Verbindung wurde durch die Bestimmung ihres Bromgehaltes und den Vergleich mit einer authentischen Probe, die durch Kondensation von 5-Brom-päonol³ mit 2-Brom-4-methyl-benzaldehyd⁴ dargestellt



wurde, gesichert. Wird jedoch dasselbe Chalkon III mit der doppelten molekularen Menge Brom behandelt, entsteht das 2,5'-Dibrom-2-hydroxy-4'-methoxy- α,β -dibrom-chalkon (V), dessen Struktur durch Umsetzung mit KJ, bei der sich das oben erwähnte, im Kern bromierte Chalkon IV bildete, sichergestellt werden konnte. Diese Versuche illustrieren die Bevorzugung der Bromierung des Kernes bei beschränkter Brommenge und das gleichzeitige Eintreten von Substitution und Addition bei größeren Brommengen. Die folgende Erklärung dieses Verhaltens wird zur Diskussion gestellt:

Bekanntlich wird sowohl die Substitution von Halogen (Brom) an aromatischen Kernen als auch dessen Addition an Doppelbindungen immer durch den Angriff eines (Brom-)Kations eingeleitet. Infolge des

² S. Y. Ambekar, S. D. Jolad und S. Rajagopal, in Vorbereitung.

³ R. Adams, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 247 (1919).

⁴ S. D. Jolad und S. Rajagopal, J. Sci. Indust. Res. [India] **20 B**, 359 (1961).

Vorhandenseins eines α,β -ungesättigten Carbonylsystems in den Chalkonen und der für sie folgenden Polarität (positive Partiaalladungen) der C-Atome der Doppelbindung wird der Angriff positiver Bromoniumionen an der Doppelbindung wenig begünstigt, und daher findet bei Einsatz beschränkter Reagensmengen keine Addition statt. Andererseits ist die 5'-Position sowohl durch die Hydroxygruppe in 2' als auch durch die Methoxygruppe in 4' aktiviert, ein bevorzugtes Zentrum für den Angriff des Bromoniumions; daher wird die Substitution des Kernes der Addition vorgezogen. Bei der Anwendung von Brom in größeren molaren Verhältnissen oder bei der Anwendung von flüssigem Brom (d. h. unter forciierenden Bedingungen) finden Addition und Substitution gleichzeitig statt.

Experimenteller Teil

2'-Hydroxy-2-brom-4-methyl- α,β -dibrom-chalkon (II):

Zu der Lösung von 0,5 g 2'-Hydroxy-2-brom-4-methyl-chalkon (I) (1,5 mMol) in 8 ml Eisessig fügten wir unter kräftigem Schütteln 4 ml einer 10proz. Lösung von Brom in Eisessig (2,5 mMol). Nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemp. wurde filtriert und das Kristallisat mit Wasser gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Eisessig wurde II als hellgelbe Rhomben (Schmp. 174° C) erhalten.

$C_{16}H_{13}Br_3O_2$. Ber. Br 50,30. Gef. Br 50,03.

0,2 g II, 0,2 g KJ, 10 ml Aceton wurden 30 Min. unter Rückfluß erwärmt, das Lösungsmittel dann abdestilliert und der feste Rückstand mit wäßriger $Na_2S_2O_3$ -Lösung behandelt, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Durch Kristallisation in Alkohol erhielten wir I zurück; Schmp. 130° C; Mischprobe mit I: keine Depression.

$C_{16}H_{13}BrO_2$. Ber. Br 25,23. Gef. Br 24,79.

2'-Hydroxy-4'-methoxy-2,5'-dibrom-4-methyl-chalkon (IV):

a) 0,58 g 2'-Hydroxy-4'-methoxy-2-brom-4-methyl-chalkon (III) (0,0014 Mole) in 8 ml Eisessig wurden mit 2,5 ml einer 10proz. Lösung von Brom in Eisessig (0,0015 Mole) versetzt, einige Zeit geschüttelt und dann mehrere Std. stehen gelassen. Das abgeschiedene Bromderivat wurde filtriert, gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert: dünne Schuppen, Schmp. 225° C.

$C_{17}H_{14}Br_2O_3$. Ber. Br 37,57. Gef. Br 37,08.

b) 1,25 g 5-Brompäonol³ und 1,0 g 2-Brom-4-methyl-benzaldehyd, in 30 ml Alkohol gelöst, wurden unter Schütteln mit 6 ml 40proz. wäßr. KOH versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde das Gemisch mit eiskaltem Wasser verdünnt und vorsichtig angesäuert. Das abgeschiedene feste Produkt wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert: dünne Platten, Schmp. 225° C; Mischprobe mit dem unter a) erhaltenen Produkt ohne Depression.

$C_{17}H_{14}Br_2O_3$. Ber. Br 37,57. Gef. Br 37,15.

2'-Hydroxy-4'-methoxy-2,5'-dibrom-4-methyl- α,β -dibrom-chalkon (V):

0,5 g 2'-Hydroxy-4'-methoxy-2-brom-4-methyl-chalkon (III) (0,00144 Mole) in 10 ml Eisessig wurden unter Schütteln mit 6 ml einer 10proz. Lösung von Brom in Eisessig (0,003 Mole) versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Nach Aufarbeitung in der üblichen Weise und Kristallisation in Eisessig wurde V in Form prismatischer Stäbchen erhalten; Schmp. 204° C.

$C_{17}H_{14}Br_4O_3$. Ber. Br 54,59. Gef. Br 54,23.

Die Behandlung von V mit KJ in siedendem Aceton in der oben angegebenen Weise liefert ein Produkt, das gleichen Schmp. wie IV hat und damit in der Mischprobe keine Depression zeigt.

$C_{17}H_{14}Br_2O_3$. Ber. Br 37,57. Gef. Br 37,18.

Über den Einfluß einer Benzoyloxygruppe in Stellung 2 des Naphthalins auf die Bromierung des Naphthalinkernes

Kurze Mitteilung

Von

Lidia Prajer-Janczewska

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Wrocław

(Eingegangen am 14. November 1961)

Bei der Einwirkung von 1 Mol Brom auf 2-Benzoyloxynaphthalin in heißer Essigsäure wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, das aus einer alkalilöslichen Fraktion (Hydrolyseprodukt), aus 1-Brom-2-naphthylbenzoat vom Schmp. 100—101°¹ und 8-Brom-2-naphthylbenzoat (Prismen aus Alkohol, Schmp. 141—142°) bestand. Die mit Alkali gewaschenen Ester wurden durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol abgetrennt. Durch Verseifen der Bromnaphthylbenzoate mit alkohol.-wäßr. Alkali wurden die entsprechenden Bromhydroxynaphthaline gewonnen.

8-Brom-2-hydroxynaphthalin (Nadeln aus Ligroin, Schmp. 113—114°) ist das letzte, bisher unbekannte Monobrom-2-naphthol. Seine Konstitution wurde durch Oxydation mit Permanganat zu 3-Bromphthalsäure bewiesen. 8-Brom-2-hydroxynaphthalin läßt sich leicht mit Benzoylchlorid in Pyridin zu dem Brombenzoat verestern, aus welchem es entstanden ist. Mit p-Tosylchlorid bildet es das Tosylat, Säulen aus Methanol, Schmp. 84—85°, mit Benzolsulfonylchlorid das Besylat*, rechteckige Platten aus

¹ S. E. Hazlet, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2156 (1940).

* ein „Besylat“ bezeichnet einen Benzolsulfonsäureester, vgl. L. Prajer-Janczewska, Roczniki Chem. **34**, 733, 1489 (1960).