

Über die Einwirkung des Bromwasserstoffs und des Sauerstoffs auf α,β -ungesättigte Ketone. I.

Eine neue Spaltungsreaktion durch Sauerstoffeffekt¹⁾

Von Hazime KASIWAGI

(Eingegangen am 12. Juli, 1952)

Hinsichtlich des Verhaltens der α,β -ungesättigten Carbonsäuren gegen Bromwasserstoff sind mehrere Ergebnisse unter Berücksichtigung des Sauerstoffeffekts angekündigt worden^{2,3)}, während man dagegen in Bezug auf den bei den entsprechenden Ketonen auftretenden Sauerstoffeffekt nur sehr arme Kenntnisse besitzt. Der Grund liegt wohl darin, dass die Ketone dieser Art unter Vereinigung mit Halogenwasserstoff Molekülverbindungen bilden, und zwar mit solcher Schnelligkeit, dass man nicht im Stande ist, die Bildung der Molekülverbindung zu verlangsamen, um dadurch die anomale Additionsreaktion zu verwirklichen. Kann der von dem Sauerstoffeffekt hervorgerufene, anomale Reaktionsprozess eigentlich bei den α,β -ungesättigten Ketonen nicht stattfinden? Von solcher Überlegung aus hat der Verfasser die Reaktionen einiger ungesättigten Ketone näher studiert und eine dem Sauerstoffeffekt zuzuschreibende, bemerkenswerte Erscheinung beobachtet. Im folgenden wird die Einzelheiten der Untersuchung dargelegt.

Lässt man den Bromwasserstoffstrom in die Benzol-, Petroleumäther-, Tetrachlorkohlenstoff-, bzw. Schwefelkohlenstoff-Lösung von Chalkon (I) einleiten, so färbt sich die Lösung bald orangengelb, was der Entstehung der Molekülverbindung des Hydrobromids A nach Vorländer u. s. w.⁴⁾ zu verdanken ist. Die Lösung sich jedoch bald darauf entfärbt unter Bildung vom weissen Niederschlag des Hydrobromids B, d. h. des normalen Additionsprodukts.

Das weisse Additionsprodukt ist gewöhnlich sehr unbeständig, nämlich zersetzt sich die aus Benzalaceton durch die Addition des Chlorwasserstoffs erhaltene Verbindung unter

Abspaltung von dem letzteren, sobald sie aus dem Reaktionsraum herausgenommen wird⁵⁾. Bei Chalkon oder seinen Homologen, spaltet das Additionsprodukt wie bei Benzalaceton, von der Wärme oder überflüssiger Menge Base, z. B. Pyridin beeinflusst, leicht den Bromwasserstoff ab und geht in das ursprüngliche ungesättigte Keton zurück.

Der Additionsprozess wird ferner davon nicht beeinflusst, ob der heftige Sauerstoffstrom in Vereinigung mit dem Bromwasserstoffstrom in die Ketonlösung durchgeleitet wird oder nicht, und eine identische Additionsverbindung wird gewonnen, nämlich die Orientation des Bromwasserstoffs bleibt bei der Addition zur Ketonen unter wechselnden Bedingungen unveränderlich. So erhält man als Additionsprodukt nur dieselbe Verbindung, nämlich Phenyl- β -bromhydrostyrylketon (III) aus I und *p*-Tolyl- β -bromhydrostyrylketon (IV) aus 4'-Methylchalkon (II), jedoch keineswegs die Verbindungen, nämlich α -Bromhydroketon, Dibromid oder ihre Oxydationsprodukte, deren Bildung auf den Sauerstoffeffekt zurückzuführen ist. Dabei ist es angenommen worden, dass, wenn eine von dem Sauerstoffeffekt herrührende Reaktion wirklich stattfinden kann, das freie Radikal, das den Reaktionsprodukten als die Durchgangsstufe notwendig ist, vielleicht die Form, $C_6H_5\dot{C}HCHBrCOC_6H_5$ hätte, weil diese infolge der grösseren Beständigkeit durch die Konjugierung seines freien Elektrons zur Phenylgruppe wohl als die geeignetere Form anzusehen ist. Da solche anomale Reaktionsprodukte, wie oben erwähnt, nicht erhalten worden sind und auch die Abscheidung des Wassers und des Broms, die im meisten Fall mit Sauerstoffeffekt eng zusammenhängt, im Laufe der Reaktion niemals bemerkt worden ist, liegt es nahe zu behaupten, dass der Sauerstoffeffekt bei den α,β -ungesättigten Ketonen, wie I und II, nicht auftreten könnte. Lässt man aber Bromwasserstoff auf eine stark verdünnte Petroleumäther- oder Ligroin-

1) Eingbracht in der zweiten Jahresversammlung der Japanischen Chemischen Gesellschaft, Tokyo, 1949.

2) F. R. Mayo und C. Walling, *Chem. Rev.*, **27**, 351 (1940), dort befinden sich mehrere Literaturen, ausserdem O. Simamura, *Dieses Bulletin*, **17**, 327 (1942); O. Simamura und M. Takahashi, *ibid.*, **22**, 60 (1949) u. s. w.

3) M. Takahashi, Vorträge auf der dritten (Kyoto, 1950) und der vierten (Tokyo, 1951) Jahresversammlung der Japanischen Gesellschaft.

4) D. Vorländer und C. Tubandt, *Ber.*, **37**, 1652 (1904).

5) L. Francesconi und G. Cusmano, *C.* **1908**, II., 1102.

lösung ungesättigter Ketone unter Durchleiten des heftigen Sauerstoffstroms einwirken, so strömt die Reaktionsflüssigkeit, die normalerweise das Additionsprodukt ausfällt, ein augenreizenden Geruch aus. Dieser Geruch kann vielleicht nicht der Bildung des β -Bromhydroketons oder seines sekundären Umwandlungsprodukts, sondern dem Verlauf einer anderen Reaktion als normaler Addition zugeschrieben werden. Obwohl es nicht gelungen ist, die riechende Substanz zu isolieren, führt diese Tatsache zur Erwartung, dass der Sauerstoffeffekt auch bei den α,β -ungesättigten Ketonen stattfinden könnte.

Aus diesem Grunde hat der Verfasser als ein anderartiges ungesättigtes Keton, das α -Bromchalkon (ω -Brom- ω -benzyliden-acetophenon V) dargestellt und den bei ihm auftretenden Sauerstoffeffekt untersucht. Durch Addition des Bromwasserstoffs unter den gewöhnlichen Bedingungen, worin die Konzentration des Ketons verhältnismässig grösser ist, kann man ein Dibromid des Ketons I erhalten. Bezüglich Chalkondibromids sind stereomeisich zweiertei Stoffe bekannt, nämlich das eine mit Schmelzpunkt von $157.2 \sim 8.2^\circ\text{C}$. und das andere von $120 \sim 1^\circ\text{C}$. Beim genannten Fall entsteht fast ausschliesslich das Dibromid von tieferem Schmelzpunkt, wie Abell es bereits bestätigt hat⁶⁾. Dabei ist der Einfluss des heftigen Sauerstoffstroms nicht beobachtet worden, der mit Bromwasserstoff in die Lösung von gleicher Konzentration durchgeleitet wird, da dasselbe Dibromid aus der Reaktionsflüssigkeit sich niederschlägt.

Bei starker Verdünnung mit Petroleumäther läuft die Reaktion etwas abweichend, nämlich nach der Beendigung der Reaktion nimmt die Petroleumätherlösung eine eigentümliche gelbe Farbe an und scheidet eine dünne Schicht von blutroter Farbe. Die Lösung wird durch ihren heftigen augenreizenden Geruch gekennzeichnet, der auch bei der Reaktion des Ketons I oder II, freilich hier aber viel schwächer, wahrgenommen wird. Ferner bemerkt man weisse prismatische Kristalle die sich an dem Boden und der Wand bilden. Aus der Petroleumätherlösung ist ferner durch Behandlung mit Sodalösung ein saurer Stoff zu erhalten, der sich als mit dem obigen Kristall identisch erweist, und zwar als Benzoesäure. Da die Benzoesäure schon aus der Wand des Reaktionsgefässes sich ausgeschieden ist, verdankt sie ihre Bildung der eigentlichen Reaktion. Daher kann man mit Recht annehmen, dass das ungesättigte Bromketon V unter der Bedingung, die für den Auftritt des Sauerstoffeffekts

verantwortlich ist, sich oxydativ abbauen und dadurch die Benzoesäure und die heftig augenreizende Substanz sich bilden mögen. Die am Boden abgesunkene blutrote Schicht besteht aus Wasser, aber zeigt negative Jodkali-Stärke-Reaktion. Daraus folgt, dass kein Brom während der Reaktion gebildet wird.

Der Streitpunkt, um den Reaktionsmechanismus in Bezug auf das Bromketon V klar zu machen, besteht zuerst in der Entscheidung, woran die Kohlenstoffkette des Ketons V absplattet und darauf die Bildung der Benzoesäure beruht.

Um diesen Punkt aufzuklären, ist die gleiche Reaktion des α -Brom-4'-methyl-chalkon (ω -Brom-4-methyl- ω -benzyliden-acetophenon VI) untersucht worden. Falls die Reaktion in einer ziemlich konzentrierten Lösung durchgeführt wird, findet keine dem genannten Effekt eigentümliche Erscheinung statt (genau wie beim ungesättigten Bromketon V), sondern kann man nur ein bei $156.5 \sim 7.5^\circ\text{C}$. schmelzendes gesättigtes Dibromid des Ketons II erhalten⁷⁾. In grösserer Verdünnung unter Durchströmung des Bromwasserstoffs und des Sauerstoffs verläuft hingegen die Reaktion anders, aber ganz ähnlich der Reaktion des Ketons V unter derselben Bedingungen. Nach Beendigung der Reaktion, erhält man aus der gelben Petroleumätherlösung einen sauren Stoff, der einen Schmelzpunkt von $174 \sim 7^\circ\text{C}$. aufweist und mit der *p*-Toluylsäure übereinstimmt. Da keine andere saure Substanz daraus zu gewinnen ist, mag die während der Reaktion des Ketons VI gebildete saure Substanz nur aus *p*-Toluylsäure bestehen. Diese Tatsache genügt, um herauszustellen, dass das Löslösen der Kohlenstoffkette zwischen dem Carbonylkohlenstoff und seinem α -Kohlenstoffatom stattfindet.

Die Mengen der beinahe unter gleichen Bedingungen aus den ungesättigten Ketone V und VI gebildeten Säuren werden auf der Tabelle verglichen. Man ersieht daraus, dass es eine Zersetzung bei dem nicht sub-

7) Dieses gesättigte Dibromid stimmt vielleicht mit dem Dibromid von tieferem Schmelzpunkt überein, das C. Weygand und A. Matthes (*Ber.*, 59, 2247 (1926)) durch fraktionierende Umkristallisation des aus 4-Methyl-chalkon durch Addition des Broms unmittelbar gebildeten Dibromidgemisches, als das Isomere des bei $175 \sim 6^\circ\text{C}$. schmelzendes Dibromids, erhalten, und dem sie den Schmelzpunkt von $140 \sim 1^\circ\text{C}$. verliehen haben. Wegen der ausserst geringen Gehalt des rohen Produkts an demjenigen Dibromid (höchstens 2% d. Theor.), ist es aber sehr schwierig, ihn rein zu erhalten. Nicht nur das, ist es mit Recht anzunehmen, dass das Dibromid von tieferem Schmelzpunkt, wie beim Fall von Keton V, vorzüglich aus dem ungesättigten Bromketon VI durch Addition des Bromwasserstoffs zu gewinnen sei, deshalb soll als der Schmelzpunkt desjenigen Dibromids der oben angedeutete, auf dieser Reaktion von mir ermittelte Wert, nämlich $156.5 \sim 7.5^\circ\text{C}$., ausgewählt werden eher als der von C. Weygand und A. Matthes.

stituierten Keton weit heftiger als bei dem substituierten ist.

R	C ₆ H ₅ CH=CB ^r - COC ₆ H ₄ R	Lösungs- mittel	RCOOH	
			gr.	mol. %
H	3.45	100	0.52	35.8
H	3.68	145	0.53	34.0
<i>p</i> -CH ₃	3.29	75	0.18	12.3
<i>p</i> -CH ₃	2.00	65	0.12	13.3
<i>p</i> -CH ₃	2.00	70	0.06	6.7

Dass die Bildung der aromatischen Carbonsäuren aus den Ketonen V und VI dank des Sauerstoffeffekts hervorgebracht wird, ist auch durch die Tatsache unterstützt worden, dass in Gegenwart von der kleinsten Menge des Brenzkatechins, eines bekannten Antioxidants, weder das Wasser noch die Substanz von augenreizendem Geruch auch unter Durchleiten des Sauerstoffstroms gebildet und nur das Dibromid von tieferem Schmelzpunkt als Reaktionsprodukt erhalten wird.

Dass die Einwirkung des Sauerstoffs allein nicht genug ist, um die genannte Zersetzung der Ketone V und VI hervorzubringen, sei noch hinzugefügt. Wie später in der nächsten Mitteilung hingewiesen werden soll, wird die saure Substanz stets vom gewissen bromierten Reaktionsprodukt begleitet und für gebildet durch die Zersetzung des bromhaltigen Radikals angesehen.

Hier seien einige Angaben über das verwandte α -Bromketon VI gegeben. Dieses Keton wird aus dem Dibromid von höherem Schmelzpunkt, 177.0~177.5°C.,⁸⁾ nach dem von Abell in Bezug auf das Keton V beschriebenen Verfahren⁹⁾ durch Abspaltung von Bromwasserstoff und Behandlung seiner alkoholischen Lösung mit wasserfreiem Kaliumacetat dargestellt.¹⁰⁾ Das Keton gibt durch Einwirkung des Hydroxylamins in alkalischer Methanollösung die bei 131~2°C. schmelzenden, weissen Nadeln des 3-Phenyl-5-*p*-tolylisoxazols, der auch aus dem Dibromid durch das gleiche Verfahren erhältlich ist. Seine Struktur wird gemäss dem Beispiel des 4'-Bromchalkons und anderen Analogen entschieden.¹¹⁾

Beschreibung der Versuche

Chalkon und 4'-Methyl-chalkon sind aus Benzaldehyd durch Kondensation mit Acetophenon bzw.

Methyl-*p*-tolylketon dargestellt worden. Beim letzteren, das bei 76.5~77.5°C. zu schmelzen ist¹²⁾, steigt aber der Schmp. durch Umkristallisation aus Methanol sehr schwierig auf. Reineres Präparat ist dadurch erhältlich, dass man das rohe Keton II durch Addition des Bromwasserstoffs in β -Bromhydroketon überführt, auf dem Wasserbad zum Abspalten des Bromwasserstoffs erhitzt, und den so erhaltenen Rückstand aus Methanol umkristallisiert. So gewinnt man aus dem rohen Produkt von Schmp. 72.5~75°C. ein Präparat, das durch einmaliges Umkristallisieren aus Methanol einen Schmp. von 75.8~77.2°C. aufweist, während das nur durch Umkristallisation gereinigte Keton bei 73~6°C. schmilzt. **3-Phenyl-5-*p*-tolylisoxazolin.** Nach dem von Blatt betreffs 4'-Bromchalkons beschriebenen Verfahren¹³⁾ erhielt man aus 2.2 gr. Keton II über dessen Oxim 1.3 gr. bei 80~6°C. schmelzender Substanz, die, dreimal aus Äthanol umkristallisiert, bei 93.0~94.5°C. schmilzt N°: beob. 5.72, ber. für C₁₆H₁₅ON 5.91.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ketone I und II. a. Reaktion in Benzol. Löst man das Keton in 5~6 Teile Benzol auf und leitet bromfreien, getrockneten Bromwasserstoff ein, so bildet sich Hydrobromid B fast quantitativ. Beim Keton I scheidet sich der grösste Teil des Produkts als weisser Niederschlag aus der Lösung ab, dagegen bleibt das Hydrobromid B des Ketons II in der Lösung, da die Löslichkeit des letzteren in Benzol recht grösser ist. Schmp. des Hydrobromids des Ketons II (IV): 103~109°C., Br%: beob. 26.53, ber. für C₁₆H₁₅OBr 26.40. Wenn man einen heftigen Sauerstoffstrom mit dem Bromwasserstoff durchleitet, wurde keine merkliche Abänderung beobachtet. Die Anwesenheit der Feuchtigkeit übt ebenfalls keinen Einfluss aus. **b. Reaktion in Ligroin.** Man löst 0.58 gr. Keton II in 60 ccm. bei 90~105°C. siedendem Ligroin und leitet Bromwasserstoff mit einem heftigen Sauerstoffstrom eiskalt ein. Die Lösung scheidet nach Farbeänderung, wie bei der Reaktion in Benzol der Fall ist, weissen Niederschlag des Hydrobromids ab, wobei allmähliche Entfärbung stattfindet. Nach Beendigung der Reaktion wird der Niederschlag (Schmp.: 103~7°C.) filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bis zu einem Volum von 3 ccm. abgedampft, wodurch weitere Menge Kristalle (Schmp.: 95~104°C.) gewonnen wird. Die erhaltenen Kristalle (sämtlich 86% d. Theor.) stimmt mit *p*-Tolyl- β -bromhydrosterylketon überein. Durch fortgesetztes Abdampfen des Ligroinfiltrats auf dem Wasserbade bleibt ein schwarzbraunes, etwas reizend riechendes Öl zurück. Weitere Behandlung wurde nicht ausgeführt. Bromhydroketone III und IV sind sehr unbeständig und, durch Wärme so wie auch eine Base beeinflusst, bilden sich in die ungesättigten Ketone zurück unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Nämlich folgendermassen: wenn man 0.43 gr. Keton III in 10 ccm. Benzol löst und in

8) C. Weygand, *Ber.*, **57**, 416 (1924).

9) R. D. Abell, loc. cit., 1002.

10) C. Weygand, *Ann.*, **459**, 112 (1927); *ibid.*, **472**, 178 (1929).

11) A. H. Blatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1139 (1931); P. Barnes und L. B. Dudson, *ibid.*, **67**, 132 (1945).

12) 4'-Methyl-chalkon ist polymorph und die durch dieses Verfahren zuerhaltende Substanz, die den oben angedeuteten Schmp. hat, ist von Weygand als α -Form genannt worden. C. Weygand und A. Matthes, *Ann.*, **449**, 30 (1926).

13) A. H. Blatt, loc. cit.

Gegenwart von 0.42 gr. Pyridin (3.5 mol. Äquiv.) drei Tage stehen lässt, so ändert sich die Farbe allmählich zu gelb und der aus ihr durch Abdampfen des Benzols bei Zimmertemperatur erhaltene Kristall schmilzt bei 50~90°C., was die Abspaltung von Bromwasserstoff recht erheblich aufweist. **Pyrazolinderivate.** Die obenwähnten Ketone III und IV geben durch Reagieren mit Phenylhydrazin quantitative Menge der Pyrazolinderivate. Die aus dem Keton III erhaltene Verbindung ist 1,3,5-Triphenyl-pyrazolin und stimmt mit dem Stoff, den Knorr aus Phenylhydrazon des Chalkons I¹⁴) und H. Rupe & F. Schneider durch Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phenyl- β -chlor-hydrosterylketon¹⁵) erhielten, überein. Schmp.: 135~6.5°C. N%: beob. 9.14; ber. für C₂₁H₁₈N₂ 9.40. Wird das Keton IV mit überflüssigem phenylhydrazin (etwas mehr als 2 Mole) versetzt und das Ganze gut geknetet, so wird es zur gelben Masse unter nicht gelinder Wärmeentwicklung. Nach dem Erkalten wird es durch Zugabe verdünnter Salzsäure vom überflüssigen Hydrazin befreit und aus Äthanol-Benzol kristallisiert. 1,5-Diphenyl-3-*p*-tolyl-pyrazolin stellt bei 153.5~4.5°C. schmelzende Nadeln und eine bläulich fluoreszierende Lösung dar, wie die des Triphenylpyrazolins. N%: beob. 9.18; ber. für C₂₂H₂₀N₂ 8.97.

Ungesättigte Bromketone V und VI. a. Keton V wurde aus Chalkondibromid von höherem Schmp. nach dem von Abell beschriebenen Verfahren dargestellt. Das Keton destilliert sich bei 194~7°C. unter 5 mm. Druck (nach Abell, 230~1°C., 18 mm.) und stellt schwach gelblich gefärbte Kristalle von Schmp. 43~4°C. dar. Br%: beob. 27.89; ber. für C₁₅H₁₁OBr 27.78. **b. 4'-Methyl-chalkondibromid.** Löst man 30 gr. 4'-Methyl-chalkon (II) in 250 ccm. Schwefelkohlenstoff auf und lässt 22 gr. Brom eiskalt eintropfen, so wird die theoretische Menge von Dibromid (51.5 gr.) erhalten. Das Dibromid ist schwer löslich in Äthanol und zwar werden nicht mehr als 1.6 gr. desselben in 100 ccm. siedendes Äthanol gelöst. Man erhält aus dem oben erwähnten Rohprodukt, dreimal mit Benzol umkristallisiert, 44 gr. Dibromid von Schmp. 177.0~177.5°C. Br%: 42.02; ber. für C₁₆H₁₄OBr₂ 41.85. Andererseits wurde das Dibromid von tieferem Schmp., das dem Chalkondibromid von Schmp. 120~1°C. entspricht, aus Bromketon VI (s. unten auf c) durch Addition des Bromwasserstoffs dargestellt. Man löst 1.05 gr. Keton in 8 ccm. Schwefelkohlenstoff auf und leitet der getrockneten Bromwasserstoff ein. Es scheidet sich 0.87 gr. des weissen Niederschlags ab, ferner wird aus der Lösung ein Ertrag von 0.38 gr. hinzugesetzt. Durch mehrmalige Umkristallisation der beiden Präparate aus Äthanol steige der Schmp. je bis auf 155.5~6.8° und 140~4°C. Hierauf führt man die Mischprobe mit der gleichen Menge Dibromid von höherem Schmp. aus, so schmelzen die beiden Präparate je bei 140~150° und 142~166°C., nämlich ist die Schmelzpunktserniedering beim ersteren auffallender als beim letzteren. Daher kristallisiert man das erstere noch dreimal mit Äthanol,

um die bei 156.5~7.5°C. schmelzende weisse Nadeln zu gewinnen. Br%: 41.98; ber. für C₁₆H₁₄OBr₂ 41.85. **c. Bromketone VI** wurde nach dem genau ähnlichen Verfahren wie beim Keton V dargestellt. Sdp.: 212~4°C. unter 7 mm. Druck. Das destillierte Öl erstarrt durch Abkühlung mit Eis. Es wird gereinigt, indem man es auf der Tonplatte ausbreitet und zum Befreien von öligen Unreinigkeiten mit Petroleumäther behandelt. Schmp.: 62~4°C. Br%: 26.70; ber. für C₁₆H₁₃OBr 26.54. **d. 3-Phenyl-5-*p*-tolyl-isoxazol.** 1.50 gr. des Ketons VI werden in 35 ccm. Methanol gelöst, mit 0.69 gr. Hydroxylaminhydrochlorid, gelöst in 1.25 ccm. Wasser, versetzt und zum Sieden erhitzt. Wird eine konzentrierte Lösung von 1.67 gr. kausischen Kalis darin hinzugesetzt, so findet sogleich eine heftige Reaktion statt und ändert sich die Farbe der Flüssigkeit von Gelb zu Orange. Nach Beendigung der Reaktion fallen weisse Nadeln aus der sich kühlenden Lösung, die hierdurch wieder entfärbt. Man erhält 0.95 gr. Isoxazol, der aus Methanol umkristallisiert, bei 131~2°C. schmilzt. N%: beob. 5.8; 5.68 ber. für C₁₅H₁₃ON 5.96. Derselbe Isoxazol kann auch bei der Einwirkung des Hydroxylamins auf 4'-Methyl-chalkondibromid in alkalischem Medium nach dem gleichen Verfahren gewonnen werden.

Die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf die Bromketone V und VI. a. Reaktion in Schwefelkohlenstoff. Löst man 1.58 gr. Keton in 8 ccm. Schwefelkohlenstoff auf und leitet den Bromwasserstoff ein, so trübt sich die Lösung weiss und die Reaktion vollendet während einer Viertelstunde, wodurch sämtlich 2.04 gr. des Dibromids gebildet werden. Der Ertrag ist fast quantitativ, darunter 1.06 gr. erhält man als Niederschlag, der bei 119.0~120.5°C., und den übrigen Teil, 0.98 gr. von Schmp. 108~114°C. aus dem Filtrat. In Bezug auf das Keton VI sind Einiges über die Reaktion schon im vorausgehenden Abschnitt erwähnt. Der Einfluss des Sauerstoffstrom auf den Verlauf der Reaktion hinsichtlich dieser Ketone kann nicht bemerkt werden, nämlich verändern sich die Ausbeute und der Schmp. des Produkts nicht. **b. Reaktion in Petroleumäther. Keton V.** 3.45 gr. Keton werden in 100 ccm. bei 75~90°C. siedendes Petroleumäthers und eiskalt gehalten, und ein heftiger Sauerstoffstrom mit Bromwasserstoffstrom wird durchgeleitet. Nach Verlauf von halb bis anderthalb Stunden trübt sich die Lösung (vor dem Trüben wird nur das unveränderte, ungesättigte Keton aus der Lösung zurückgewonnen), dann scheidet sich eine dünne Schicht von blutroter Farbe auf dem Boden ab. Hierauf nimmt die Lösung eine auffallende, gelbe Farbe an, die sich von der dem ungesättigten Keton zuzuschreibenden, schwach gelben Farbe deutlich unterscheidet, ferner wird sie durch den stark Augenreizenden Geruch gekennzeichnet. Auf dem Boden und der Wand des Reaktionsgefäßes bilden sich prismatische Kristalle von Schmp. 117~120°C. Sie stimmen mit dem Dibromid von tieferem Schmp. nicht überein, sondern ergibt sich durch Mischprobe als identisch mit Benzoesäure. Die Lösung wird zusammen mit den Kristallen mit konzentrierter Bicarbonatlösung durchgeschüttelt und aus

14) *Ber.*, **21**, 1209 (1888).

15) *ibid.*, **23**, 957 (1895).

geäthert. Nach Abdampfen der Ätherlösung bleiben 0.52 gr. Kristalle übrig, die nach Umkristallisation aus Wasser bei 121~2°C. schmelzen und ebenfalls sich als Benzoesäure erweisen. Die von Petroleumäther abgeschiedene, an dem Boden niedergelassene Schicht, deren Menge nach einer Reine von den bezüglich 2~4 gr. Ketons V durchgeführten Versuchen 0.8~1.5 gr. beträgt, ist als Wasser anzunehmen, da sie leichte Löslichkeit im Wasser und mit wasserfreiem Kupfersulfat eine positive Reaktion aufweist. Darin befindet aber das Brom sich nicht, da die Jodkali-Stärke-Reaktion negativ ist. **Keton VI.** Werden 2.00 gr. Keton in 65 ccm. von demselben Lösungsmittel aufgelöst und nach dem gleichen Verfahren wie beim Keton V der Einwirkung des Bromwasserstoffs und des Sauerstoffs erlitten, so wird keine Veränderung als bei der Reaktion betreffs des vorangehenden bemerkt und verläuft die Reaktion ganz ähnlich, nämlich ändert sich die Farbe der Lösung nach einigem Zeitverlauf zu gelb, bildet sich eine dünne Schicht von Wasser und die Lösung kommt stark Augenreizend zu riechen. Der mit konzentrierter Bicarbonatlösung ausgeschüttelte saure Stoff beträgt 0.12 gr., der aus Wasser auskristallisiert, bei 174~7°C. schmilzt und mit *p*-Toluylsäure übereinstimmt, da er mit derselben Säure zusammengeschmolzen, keine Schmelzpunkterniedrigung zeigt. Ferner schmilzt der aus dem Filtrat durch Abdampfen des Wassers in kleiner Menge gewonnene, saure Stoff bei 165~175°C. und ergibt sich auch als *p*-Toluylsäure. Die Benzoesäure ist darin nicht gefunden worden. **c. Einfluss des Brenzkatechins.** 2.50 gr. Ketone VI werden mit 0.04 gr. des Brenzkatechins in 70 ccm. desselben Lösungsmittels aufgelöst und nach dem auf vorangehendem Abschnitt beschriebene Verfahren behandelt. Es bilden sich allmählich weisse

Kristalle an der Wand. Die Reaktionsflüssigkeit riecht nach Verlauf von zwei und halb Stunden keineswegs Augenreizend, und keine Bodenschicht wird bemerkt. Es bildet sich auch kein saurer Stoff. Die Menge des Niederschlags beträgt 1.33 gr., der nach Umkristallisation aus Benzol-Alkohol einen Schmp. von 152~5°C aufweist und mit dem Dibromid von tieferem Schmp., d.h. dem normalen Additionsprodukt übereinstimmt.

Zusammenfassung

Die Untersuchung über die Einwirkung des Bromwasserstoffs und des Sauerstoffs auf einige α, β -ungesättigte Ketone zeigt, dass der Sauerstoffeffekt bezüglich Chalkons und 4'-Methylchalkons nicht bemerkt werden, aber bei ihren α -Bromderivaten findet eine merkwürdige Erscheinung, d.h. die Abspaltung der Kohlenstoffkette zwischen den Atomen des Carbonylkohlenstoffs und seines α -ständigen statt, die Bildung der aromatischen Carbonsäure zur Folge hat. Dies ist eine von dem Sauerstoffeffekt begleitete, neu gefundene Abspaltungsreaktion und zwar wird in Gegenwart von einem Antioxidant, Brenzkatechin ganz und gar untergedrückt. Von der Menge des hierbei entstandenen sauren Stoffs aus ist es auch klargemacht, dass die Zersetzung bei α -Bromderivat des Chalkons im Vergleich mit dem entsprechenden des 4'-Methylchalkons erheblicher ist.

*Chemisches Institut,
Fakultät der Naturwissenschaften,
Tokyo Universität, Tokyo*