

*Über die Einwirkung des Bromwasserstoffs und des Sauerstoffs auf
 α, β -ungesättigte Ketone. II. Bildung eines α -Diketons aus dem
 ungesättigten α -Bromketon durch Sauerstoffeffekt¹⁾*

Von Hazime KASIWAGI

(Eingegangen am 3. März, 1958)

Die α, β -ungesättigten Arylketone sind allgemein sehr schwierig den Sauerstoffeffekt zu erleiden, während derselbe Effekt bei ihren α -bromsubstituierten deutlich bemerkt worden ist, was die Bildung der aromatischen Carbonsäure durch die Abspaltung an der Kohlenstoffkette dieser letzteren zur Folge hat. Einige Beispiele davon sind im vorigen Bericht²⁾ hingewiesen, bzw. bildet Benzoesäure sich durch diese Zersetzung des α -Bromchalkons und *p*-Toluylsäure aus 4'-Methyl- α -bromchalkon. Hier gehört es notwendig zur Frage, die Struktur der mit der aromatischen Carbonsäure paarweise gebildeten Verbindung oder ihrer Umwandlungsprodukte zu ermitteln, was aber unglücklicherweise dem Verfasser nicht

gelungen ist. Da aber man ein α -Diketon als Reaktionsprodukt unter Versuchsbedingungen, worin der Sauerstoffeffekt sich beteiligt, erhalten konnte, hier sollen Betrachtungen über das Resultat der Versuche und den darauf begründeten Reaktionsmechanismus angestellt werden.

Man lässt den Bromwasserstoff auf die stark verdünnte Petroleumätherlösung des α -Bromchalkons (ω -Brom- ω -benzyliden-azetophenons I) oder α -Brom-4'-methylchalkons (ω -Brom-4-methyl- ω -benzyliden-azetophenons II) unter heftigem Sauerstoffstrom reagieren. Nach der Reaktion wäscht man die eine kleine Menge von Wasser abscheidende, gelbe Lösung mit Bicarbonatlösung, trocknet und dampft den Petroleumäther unter vermindertem Druck ab. Die gelbe Lösung scheidet den braungelben, ölichen Rückstand ab, der beim Stehen allmählich schwarzgrün wird.

1) Eingebracht in der vierten Jahresversammlung der Japanischen Chemischen Gesellschaft, Tokyo, 1951.

2) Dieses Bulletin, 26, 355 (1953).

Beim Keton II, d. h. 4'-methylsubstituierten vom Keton I ist das Schwarzwerden durch Zersetzung nicht auffallender als beim ersten und in den meisten Fällen kristallisiert die ölige Substanz sich zum Teil. Durch mehrmalige Umkristallisation mit wässrigem Alkohol wird diese Substanz gereinigt und kommt den bei 83.0~84.5°C schmelzenden, gelben Kristall zu geben. Der ermittelten Zahlen seines Molekulargewichts, Bromgehalts und seiner Reaktion nach, wodurch diese Verbindung unter Isolierung des Jods durch Einwirkung der Jodwasserstoffäsäure reduziert wird, er zeigt sich als ein α -Diketon und zwar wird als *p*-Tolyl-*o*-brombenzylglyoxal ($C_6H_5CHBrCOOC_6H_4-p-CH_3$) (III) angesehen.

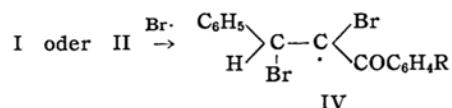
Um die Annahme zu versichern, dass die Struktur dieses gelben Kristalls wirklich der oben angedeuteten entspricht, hat man einen synthetischen Beweis ausführt, indem man den nach Beschreibung Jorländers³⁾ hergestellten *p*-Tolyl-benzylglyoxal mit Brom behandelt hat. Aus der Eisessiglösung der Reaktionsprodukte erhält man nach ihrer wiederholten Umkristallisation mittels wässriges Äthanols, einen gelben Kristall von Schmelzpunkt 84~85°C. Da jener gelbe Kristall mit dieser dargestellten Verbindung zusammengeschmolzen, keine Schmelzpunktserniederung zeigt, kann man annehmen, dass der erhaltene, gelbe Kristall mit dem bromsubstituierten vom *p*-Tolyl-benzylglyoxal übereinstimmt. Ungeachtet seiner Struktur als α -Diketon bildet der bromierte *p*-Tolyl-benzylglyoxal, mit *o*-Phenyldiamin behandelt, sich kein Chinoxalinderivat. Aber der nicht substituierte *p*-Tolyl-benzylglyoxal selbst gibt das Chinoxalin, das den von Jorländer angedeutete Schmelzpunkt und den der Theorie entsprechenden N-Gehalt hat. Angenommen, es bei der Frage nicht stehe, dass das Reaktionsprodukt mit der durch Einwirkung des Broms auf das oben erwähnte Glyoxal entstandenen Verbindung identisch sei, muss man aber darauf Aufmerksamkeit lenken, ob die Bromierung wirklich sich an α -Methylengruppe des Diketons vollzieht oder nicht. Jorländer nahm dem bromierten α -Diketon die Struktur von der oben genannten Formel III⁴⁾ an. Dieses Umstands und der Reduzierbarkeit des Reaktionsprodukts durch Jodwasserstoff-säure nach kann man mit Bestimmtheit annehmen, dass es zwar die Struktur III

hätte. Das entsprechende α -Diketon konnte man aus den Reaktionsprodukten des nicht 4-methylierten, ungesättigten Bromketons I nicht erhalten, da der aus der Reaktionsflüssigkeit durch Abdampfen des Lösungsmittels unter verminderter Druck hintergebliebene Rückstand durch Zersetzung merkwürdigerweise schwarz wird und die unverkennbare Substanz nicht gibt. Aber die von den sauren Stoffen durch Ausschütteln mit Bicarbonat befreite Lösung nimmt eine dem α -Diketon eigentümliche gelbe Farbe an.

Unter Umständen erhielt man einen anderen Kristall aus den Umwandlungsprodukten des nicht 4-methylierten Ketons I. Mit wiederholter Umkristallisation mittels wässriges Äthanols wird der Kristall weiss und allmählich schwerer löslich in Äthanol, und erweist sich als das Dibromid des Phenylstyrylketons, und zwar als das von tieferem Schmelzpunkt. In manchen Fällen wurde das entsprechende Dibromid auch bei der Reaktion betreffs des ungesättigten Bromketons II durch das ähnliche Verfahren erhalten. Bei dem Falle aber, worunter man das Dibromid empfange, wurde es nicht gelungen, α -Diketon zu isolieren.

Diese Tatsache zusammengekommen, kann man schliessen, dass das ungesättigte Bromketon I oder II unter den Bedingungen, die für den Sauerstoffeffekt seinen Auftritt verantwortlich sind, die saure Substanz und den augenreizenden Stoff von unbekannter Struktur, wie gesagt im vorigen Bericht, gleichzeitig mit dem α -Diketon oder andernfalls dem Ketondibromid gäbe. Solche Ketondibromide jedoch auch für die normalen Additionsprodukte des Bromwasserstoffs zum Keton I und II gelten, weist die Beweisführung ihrer Bildung allein die Mitwirkung eines Mechanismus von der anomalen Addition nicht auf.

Aber wenn eine von dem Sauerstoffeffekt herrührende Reaktion wirklich stattfinden könnte, würde das Keton als sich mit dem Bromatom zuerst ein organische, freie Radikal zu bilden, vermutet, folgendermassen:

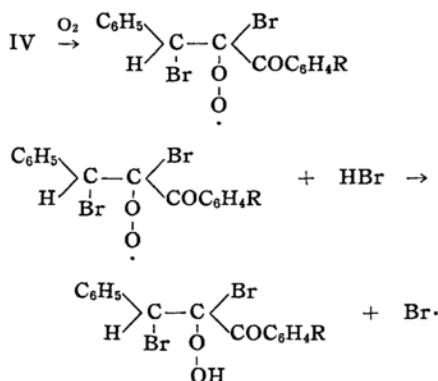


Als die alternierende Form des freien Radikals kommt es zwar in Betracht eine von der Struktur, worin das Bromatom

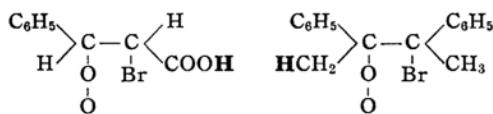
3) *Ber.*, **50**, 418 (1917).

4) Jorländ. loc. cit..

sich an das α -ständigen, ungesättigten Kohlenstoffatom addieren könne, aber darf solche Struktur im Vergleich mit den oben angestellten von ihrer minderen Beständigkeit aus wohl als die geeigneter Form nicht angesehen werden⁵⁾. Das einmal gebildete Radikal IV, der Einwirkung des Sauerstoffs und des Bromwasserstoffs ausgesetzt, geht in ein Hydroperoxyd V über.

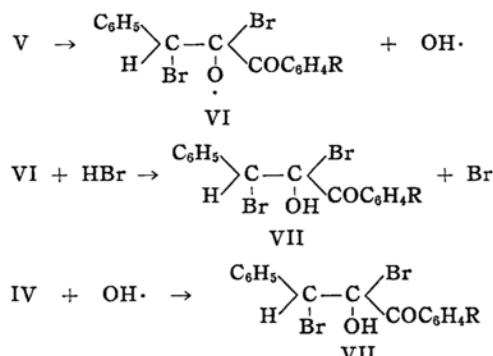


Obwohl man hier bezüglich der Bildungsweise des Hydroperoxyds vermutete, dass das Wasserstoffatom, das von Peroxydradikal empfangt wird und in die Zusammensetzung eingeht, seinen Ursprung ausschliesslich im reagierenden Bromwasserstoff hätte, wenn die freien Radikale das aktive Wasserstoffatom enthalten, auch dieses letzteren könnte an die Bildung des Hydroperoxyds teilnehmen. So kann man als das dafür geltende Beispiel betrachten, dass das bei der genannten Reaktion der Zimtsäure gebildete Peroxydradikal einen aktiven Carboxylwasserstoff enthält und die intramolekulare Umlagerung ihm als möglich angesehen wird⁶⁾. Das Wasserstoffatom der verzweigten Methylgruppe von Dimethylstilben bediene sich auch als solches. In diesem Falle kann wahrscheinlich seine intermolekulare Austausch stattfinden⁷⁾.



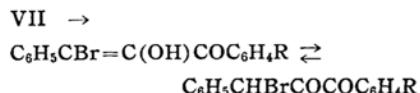
Das unbeständige Hydroperoxyd gibt durch Zersetzung das freie Hydroxylradikal und ein anderes sauerstoffhaltiges Radikal VI. Dieses Radikal, die Einwirk-

ung des Bromwasserstoffs erleidet, gibt das Hydroxyd VII unter Wiederherstellung des Bromatoms. Daher bietet auch diese Stufe von Reaktion die der Fortpflanzung der Reaktionskette dar. Das Hydroxyd mag auch durch unmittelbare Vereinigung des eigentlichen, freien Radikals IV mit dem Hydroxyl gebildet werden.



Im Radikal VI übrigens befindet seine Bindung zwischen den Atomen des Carbonylkohlenstoffs und seines α -ständigen wegen der grossen Elektronenaffinität des Sauerstoffs, sich in einem schwächerem Zustand, was ihr Auflösen zur Bildung der aromatischen Säure und nicht identifizierter Stoffe von augenreizender Eigenschaft zur Folge haben kann.

Die Bildung α -Diketons beruht auf der Abspaltung des Bromwasserstoffs aus dem Hydroxyd VII, da hier dieses als recht unbeständig angesehen wird, um es in einem selbständigen Zustand zu erkennen.



Die der Form VII entsprechende Hydroxylverbindung sei nicht immer unbeständig, so ist es in gewissen Fällen gelungen worden, die zuständige Hydroxylverbindung als solche wirklich zu identifizieren. Dafür gilt die Isolierung der α -Hydroxy- β -brombuttersäure aus den Reaktionsprodukten der Krotonsäure mit dem Bromwasserstoff und dem Sauerstoff⁸⁸.

Die andere Möglichkeit von der Formation α -Diketons, die hier in Betracht kommen müsste, wäre die Anhäufung des Broms an die Doppelbindung des eigentlichen, ungesättigten Ketons und die nachherige Verseifung des so entstandenen Tribromids.

Zur Prüfung dieser Bildungsweise α-Diketons stellt man das Tribromid durch

5) F. R. Mayo und C. Walling, *Chem. Revs.*, **27**, 373 (1940).

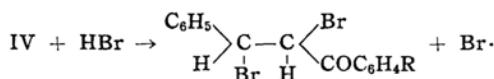
6) O. Simamura und M. Takahashi, Dieses Bulletin, 22, 60 (1949).

7) H. Suzuki, O. Simamura und T. Ichihashi, ebenda, 27, 234 (1954).

8) O. Simamura, ebenda, 17, 327 (1942).

Addition des Broms zum Keton II. Das so erhaltene Tribromketon bietet einen bei 104.5~106°C schmelzende, weissen Kristall dar und ist zwar genügend beständig, mit Wasser oder Alkali behandelt, keine Veränderung zu erleiden. Freilich kann man eine Schmelzpunktserniedrigung beobachten. Bezuglich des Ketons I wird das entsprechende Tribromketon als der bei 202~4°C schmelzende, ebenfalls weisse Kristall erhalten. Daraus kann man ersehen, dass α -Diketon die Ursache seiner Bildung über das Tribromketon der Verseifung dieses letzteren nicht zugeschrieben wird.

Die Gelegenheit für das erste Radikal IV, mit dem Bromwasserstoff zu begegnen, bildet eine andere Fortpflanzungsstufe der Reaktionskette, die Formation des Dibromketons vom tieferen Schmelzpunkt verursacht, das übrigens auch als gebildet durch elektrophile Addition des Bromwasserstoffs auf das ungesättigte Bromketon betrachten werden könne.



Wie erwähnt im vorigen Bericht, bei der Reaktion α -Bromchalkons ist der Ertrag der aromatischen Säure ungefähr dreimal soviel als bei seinem 4'-Methyl-derivat. Die Ursache davon sei vielleicht dem Umstand zuzuschreiben, dass bei dem 4'-Methyl-derivat das sauerstoffhaltige Radikal VI infolge seiner Stabilisierung durch die Vergrösserung seiner Delokalisierungsenergie, damit die Gegenwart der 4'-Methylgruppe wegen ihrer Hyperkonjugierung mit dem Benzolkern zu standekommt, sich im beständigeren Zustand im Vergleich mit dem aus nicht substituierten Bromketon entstandenen Radikal befindet, was dem Radikal VI das Hydroxyd, die Muttersubstanz α -Diketons zu bilden hilft. Daraus kann man ersehen, dass der verminderde Ertrag der aromatischen Säure durch Zersetzung des Radikals VI im Falle von der Reaktion des 4'-Methyl-derivats der leichten Isolierbarkeit α -Diketons entspreche.

Beschreibung der Versuche

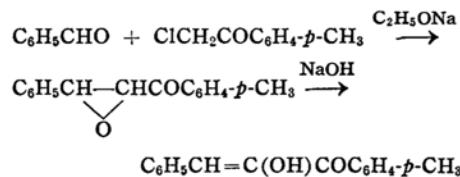
Ungesättigte Bromketone I und II. — Ihre Darstellung; schon erwähnt im vorigen Bericht²⁾.

Isolierung des gelben Kristalls. — Löst man 2.00 g ω -Brom-4'-methyl- ω -benzylidenazetophenon in bei 75~90°C siedendem Petroleumäther auf und leitet den Bromwasserstoff und den Sauer-

stoff ein. Die Lösung wird nach der Reaktion zur Beseitigung der sauren Stoffe mit Carbonatlösung ausgeschüttelt, mit wasserfreiem Natron-sulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel unter verminderter Druck abdampfen lassen. Der Rückstand beträgt 2.5 g und ist ein gelbe, ölige Stoff von stürmisch augenreizendem Geruch, der durch Abspaltung von Bromwasserstoff allmählich schwarzgrün wird. Dieser ölige Körper ist in Petroleumäther leichter löslich. Wenn man diesem ölichen Stoff mit wenig Äthanol versetzt und ihn unter Kühlung mittels Eiswassers stehen lässt, so kristallisiert es sich allmählich aus. Das erhaltene Produkt ist der bei 78~81°C schmelzende, weisse Kristall, der 1.10 g beträgt. Der Schmelzpunkt desselben steigt auf nach dreimaliger Umkristallisation mittels Äthanol bis auf 83.0~84.5°C. Es riecht augenreizend keineswegs mehr. Die Anwesenheit des Halogens lässt durch Beilsteinsche Prüfung erkennen. Mol. Gew. nach Rast und Br%: 315, 25.05; ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$ 317, 25.23.

Reaktion mit *o*-Phenyldiamin. Wenn man zur 3 ccm Äthanollösung von 0.1 g des Kristalls mit 0.3 g *o*-Phenyldiamin versetzt, so färbt sich die Lösung sofort rot und, gibt, mit Wasser verdünnt, ein rote Öl, das, mit Äthanol oder Benzol-Ligroin behandelt, sich nicht kristallisieren kann.

Darstellung des *p*-Tolyl- ω -brombenzylglyoxals. Um die Übereinstimmung des aus der Reaktionsflüssigkeit erhaltenen mit dem *p*-Tolyl- ω -brombenzylglyoxal zu versichern, stellt man zuerst den nicht bromierten Glyoxal dar, indem man den Benzaldehyd mit dem Methylphenazylchlorid durch Natriumäthylat kondensieren lässt, dann das so erhaltene Oxydäthan mit Natronlauge in Äthanol und nachher mit Salzsäure behandelt, lautet es wie folgt:



Das rohe Glyoxal, aus wässrigem Methanol auskristallisiert, bietet einen bei 89°C schmelzenden, schwachgelb gefärbten Kristall dar. Löst man sodann 0.71 g dieses Kristalls in 4 ccm Methanol auf und versetzt mit 0.32 g *o*-Phenyldiamin, so färbt die Lösung rot. Wird die durch Hinzufügen mit wenig Wasser weiss getrübte Reaktionsflüssigkeit solange auf dem Wasserbad erhitzt, bis sie klar gemacht wird, und stehen zum Abkühlen lassen, so scheidet das Chinoxalin als weisser Kristall sich von der Lösung ab. Der Kristall, dreimal mit wässrigem Äthanol umkristalliert, schmilzt bei 112.0~112.5°C. N%: Beob. 9.08; ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2$ 8.92. Man lässt 1 Mol. Äquiv. Broms (1.2 g) unter Kühlung mit Eis in die Lösung allmählich eintropfen. Wird das Ganze ins Wasser eingegossen, so sinkt das Reaktionsprodukt als rote, ölige Tropfen auf den Boden. Wenn man es mit Äther aufnimmt,

zuerst mit Bicarbonatlösung, dann mit Wasser auswäscht, trocknet und das nach dem Wegdampfen des Lösungsmittels nachgebliebene Öl mit Kältemischung stark abkühlt, so kristallisiert es sich langsam. Das so erhaltene Reaktionsprodukt ist ein gelbe, bei 82.5~84.0°C schmelzende Kristall, der 1.7 g beträgt. Dieser Kristall, mit wässrigem Methanol umkristallisiert, kommt bei 84~5°C zu schmelzen, und mit dem oben erwähnten aus der Reaktionspetroleumätherlösung erhaltenen, ebenfalls gelben Kristall zusammengeschmolzen, zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung, d. h. schmilzt bei 84~5°C. Wenn man ferner einen Teil desselben nimmt und zu seiner Äthanollösung mit der kleinen Menge von Kaliumjodidlösung versetzt, so scheidet das Jod nach Ansäuerung der Lösung sich von derselben ab, was man aus der Entfärbung durch Einwirkung des Natriumthiosulfatlösung erkennt. Daraus kann man schliessen, dass sowohl die Bromierung am α -Kohlenstoffatom des *p*-Tolyl- ω -benzylglyoxals stattfindet wie das eine von der unter den Bedingungen, die für den Auftritt des Sauerstoffeffekts verantwortlich sind, aus dem ungesättigten Bromketon II entstandenen Produkten mit dem *p*-Tolyl- ω -brombenzylglyoxal übereinstimmt.

Die Einwirkung des Broms auf die α -Bromketon I und II.—Man löst 1.10 g Bromketon II in 5 ccm Chloroform auf und lässt 0.59 g Brom in die Lösung hinzufügen. Während des Eintropfens verschwindet die Farbe des Broms nicht, wird aber die Reaktion unter Entfärbung der Lösung hervorgerufen, wenn man die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels löst man das Produkt im ein wenig Chloroform hinzugefügten Äthanol auf und lässt die Lösung eiskalt stehen. Auf solche Weise gewinnt man 1.0 g einen farblosen Kristall. Der Schmelzpunkt desselben, wenn es mit dem genannten Lösungsmittel wieder umkristallisiert, wird zu 104.5~106°C. Obwohl man zu diesem Produkt aus den ermittelten Zahlen durch Elementaranalyse (beob.: C, 41.15; H, 2.53; Br, 51.87. ber. für $C_{16}H_{13}OBr_3$: C, 41.65; H, 2.82; Br, 52.03%) die dem Dibromid vom ungesättigten α -Bromketon entsprechenden Zusammensetzung zuschreiben mag, sollte man das von diesem Tribromketon sekundär durch Alkali verwandelte Produkt nicht ansehen, weil dieser Kristall, mit Sodalösung geschüttelt, keine Veränderung erleidet. Die gleiche Additionsreaktion ist auch bei dem ungesättigten Bromketon I durchzuführen. D. h. wenn man dieselbe Reaktion des 0.77 g Ketons mit 0.45 g Brom in Chloroformlösung vollzieht, so erhält man den 0.72 g bei 102~4°C schmelzenden, farblosen Kristall (Br: Beob. 53.94; ber. für $C_{15}H_{11}OBr_3$, 53.66%). Auch wird dieser Stoff durch schwachem Alkali nicht angegriffen.

Hydrobromide der Ausgangsketone.—Unter den gleichen Bedingungen, als man betrefft der Isolierung des gelben Kristalls von α -Diketon am Anfang dieser Beschreibung angestellt hat, andernfalls wird aber das Hydrobromid des eigentlichen, ungesättigten Bromketons als ein Reaktionsprodukt aus der Reaktionsflüssigkeit

isoliert. Hierbei ist die Ursache nicht klar, was für ein Zustand die Unbestimmtheit des isolierten Produkts veranlassen soll. Ein Beispiel wie folgt: Löst man 3.68 g Keton I in 145 ccm bei 62~75°C siedendem Petroleumäther auf und lässt darauf den Bromwasserstoff unter Durchleitung des heftigen Sauerstoffstroms eiskalt für 3.5 Std reagieren. Nach der Reaktion die Lösung, durch Bicarbonatlösung von den sauren Stoffen befreit, nimmt eine auffallende, gelbe Farbe an. Man nimmt einen kleineren Teil davon, lässt das Lösungsmittel unter verminderter Druck abdestillieren und den nachgebliebenen Rückstand in Eiskasten stehen. Der Kristall ist in Äthanol recht schwer löslich, wird durch Umkristallisation aus demselben Lösungsmittel gereinigt und kommt bei 116~120°C zu schmelzen. Dieser Stoff ergibt aus der Mischprobe sich als das Dibromid des ω -Benzylidenazetophenons von tieferem Schmelzpunkt, d. h. das bei 120~1°C schmelzen. In ähnlicher Weise kann man aus 2.0 g Bromketon II 1.2 g des weissen Kristalls erhalten, der, mit dem bei 156.5~157.5°C schmelzenden Dibromid des 4-Methyl- ω -benzylidenazetophenons⁹⁾ zusammengeschmolzen, keine Schmelzpunktserniedrigung zeigt. Bei diesem Falle aber, abweichend von dem Falle, worin das α -Diketon isoliert worden ist, tritt ein merkwürdiges Schwarzen der Reaktionsflüssigkeit während ihrer Behandlung auf.

Zusammenfassung

Aus der Untersuchung über die Einwirkung des Bromwasserstoffs und des Sauerstoffs auf α -Brom- α , β -ungesättigten Arylketone ergeben sich auch das α -Diketon und die Hydrobromide der Ausgangsketone neben den im vorigen Bericht mitgeteilten, aromatischen Säuren als die Reaktionsprodukte. So erhält man aus ω -Brom- ω -benzylidenazetophenon und ω -Brom-4-methyl- ω -benzylidenazetophenon ihr Hydrobromid und aus dem letzteren auch ein α -Diketon, bzw. *p*-Tolyl- ω -brombenzylglyoxal. Darauf hin kann man annehmen, dass die Reaktion einem durch die freien Radikale hervorgebrachten Kettenmechanismus gemäss läuft. Von solchen freien Radikalen werden sowohl das aus dem Ausgangsstoff unter Vereinigung desselben mit Bromatom gebildeten Radikal $C_6H_5CHBrCBrCOC_6H_4R$ als das aus ihm über das Hydroperoxyd durch die Abspaltung des freien OH- verwandelten, sauerstoffhaltigen Radikal $C_6H_5CHBrCBr(O\cdot)COC_6H_4R$ für besonders wichtig angesehen, weil sie als die Zwischenstoffe der Reaktion die Natur der Produkte bestimmen.

9) C. Weygaand und A. Matthes, *Ber.*, **59**, 2247 (1926); siehe auch die Mitteil. I, S. 356, Anm. 7.

Hinzufügen ist dazu, dass die Ertragsverminderung der durch die dem Sauerstoffeffekt zugeschriebene Zersetzung der Kohlenstoffkette der Ketone abgespaltenen, aromatischen Säuren bei der Strukturabänderung des Substrats von α -Bromketon I zu seinem 4'-methylierten(II) wahrscheinlich in Folge der Stabilisierung des oben angestellten, sauerstoffhaltigen Radikal durch die Gegenwart des letztgenannten Substituenten mit seinem Hyperkonjugierungseffekt hervorgerufen

werde.

Zum Schluss muss der Verfasser den Herren Professor Y. Urushibara und Professor O. Simamura an der Universität zu Tokyo für ihre freundlichen Leitungen den herzlichen Dank aussprechen.

*Chemisches Laboratorium
Abteilung der allgemeinen Bildungen
Universität zu Nagoya
Mizuho-ku, Nagoya*
