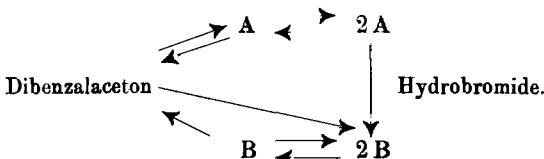


516. D. Vorländer und C. Siebert:  
**Ueber die Addition von Säuren an  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone<sup>1)</sup>.**  
 [Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]  
 (Eingegangen am 11. August 1904.)

Durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem früher beschriebenen Bishydrobromid 2B des Dibenzalacetons<sup>2)</sup> haben wir das Mono-hydrobromid B dargestellt, sodass jetzt zwei Paare additions-isomerer Hydrobromide des Dibenzalacetons bekannt sind: 2 isomere Monohydrobromide (A orangefarben, B weiss) und 2 isomere Bishydrobromide (2A roth und 2B weiss)<sup>3)</sup>. Das gemischte Bis-hydrobromid (AB gelb) konnte dagegen noch nicht isolirt werden. Die Reactionen, welche vom Dibenzalaceton zu den einzelnen Hydro-bromiden führen, sind die folgenden:



**Dibenzalaceton-Bishydrobromid 2B.**

Das Hydrobromid wurde dargestellt durch 16—20-stündiges Ueber-leiten von trocknem Bromwasserstoff über Dibenzalaceton, welches wiederholt gepulvert werden muss, nachdem die anfangs entstehende harzige Masse<sup>4)</sup> erstarrt ist.

Aus 40 g Keton erhält man 63 g rohes, bräunliches Bishydrobromid. Zur Reinigung verreibt man das Bromid mit Wasser, dann mit 150 ccm wasser-haltigem Aether und wäscht mit 50 ccm desselben nach. Der Aether nimmt harzige, braune Bestandtheile und etwas Bromid auf, während die Haupt-menge des Bishydrobromides (46.5 g) nur wenig gefärbt zurückbleibt und so für viele Versuche direct zu verwenden ist.

Für die Molekulargewichtsbestimmung wurde das getrocknete, noch gelbliche Bromid in kaltem, wasserfreiem Aether gelöst, die Lösung

<sup>1)</sup> Vergl. die früheren Abhandlungen: diese Berichte 36, 1470, 1497, 3528 [1903]; 37, 1133, 1644, 2397 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 3540 [1903].

<sup>3)</sup> Nomenklatur, diese Berichte 36, 3530 [1903].

<sup>4)</sup> Vergl. diese Berichte 36, 3542 [1903]. Eine Probe der Masse, darge-stellt durch 20 Minuten dauernde Einwirkung von Bromwasserstoff bei  $-15^{\circ}$ , enthielt 14.9 pCt. HBr<sub>A</sub> und 19.7 pCt. HBr<sub>B</sub>. Welcher Art die darin ent-haltenen Producte sind, bleibt ungewiss. Es wurde vergeblich versucht, eine ähnliche Masse durch Zusammenreiben von Dibenzalaceton mit den Hydro-bromiden A, B und 2B zu erhalten.

mit Thierkohle geschüttelt, filtrirt und mit Wasser unterschichtet. Zum Umkrystallisiren eignet sich auch eine kochende Mischung von Petroläther und Amylalkohol; man gewinnt daraus beim langsamem Erkalten zugespitzte, weisse Krystalle, meist mit gewölbten Flächen, oder beim raschen Abdunsten kleine, vierseitige Täfelchen.

$C_{17}H_{14}O \cdot 2HBr$ . Ber. HBr 40.9. Gef. HBr 41.2.

Mol.-Gewicht in Benzollösung: Ber. 396. Gef. 376, 403.

Das reine, weisse Bishydrobromid färbt sich schon nach wenigen Stunden von neuem gelblich und nach einigen Tagen bräunlich; zuweilen entweicht auch Bromwasserstoff, doch geht die Zersetzung nur langsam weiter. Bei Berührung mit Wasser schien das Hydrobromid beständiger zu sein als in trocknem Zustande; 5 g mit 500 ccm Wasser verloren nach einmonatlichem Stehen und Schütteln bei Zimmertemperatur nur sehr wenig Bromwasserstoff. Durch Kochen mit einer Lösung von überschüssigem Natriumacetat in Eisessig und durch Verdünnen mit Wasser erhält man als Niederschlag die theoretische Menge Dibenzalaceton, im Filtrat das Bromnatrium. Auch beim Kochen mit wasserfreiem Aether entweicht allmählich der gesammte Bromwasserstoff, und beim Erkalten krystallisiert reines Dibenzalaceton aus. Als Zwischenproduct bildet sich beim Kochen mit Aether das Monohydrobromid B, welches auf diesem Wege zuerst dargestellt wurde.

#### Dibenzalaceton-monohydrobromid B.

Von den Agentien, welche wir zur partiellen Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Bishydrobromid geprüft haben, Natriumalkoholat, Ammoniak, Pyridin, Diäthylamin, Aether, Wasser, hat sich bisher keines so gut bewährt als Natriumalkoholat. Gleichwohl gehört die Trennung von Dibenzalaceton, Monohydrobromid, Bishydrobromid und vielleicht noch anderen Reactionsproducten nicht zu den leichten Aufgaben. Wir haben die Arbeit durchgeführt, um zu zeigen, dass das mit dem orangefarbenen Monohydrobromid A isomere Monohydrobromid B wirklich existirt, dann, um nachzuweisen, dass die Bromwasserstoffabspaltung aus dem Bishydrobromid der B-Reihe ebenso stufenweise verläuft wie in der A-Reihe. Das Hydrobromid B sollte auch zur Darstellung des gem. Bishydrobromids AB dienen, doch es verwandelte sich bei Abwesenheit von Lösungsmitteln hauptsächlich in das Bishydrobromid 2 B.

Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von je 10 g gereinigtem Hydrobromid 2 B in 100 ccm trockenem Benzol und 50 ccm absolutem Alkohol setzt man tropfenweise die berechnete Menge (1 Atom Natrium) einer titirten Natriumalkoholatlösung, welche aus 4.4 g Natrium und 200 ccm absolutem Alkohol bereitet ist. Die Flüssigkeit, die sehr bald neutral reagirt, wird vom Bromnatrium abfiltrirt und an der Luft durch Abdunsten eingeengt, aus 30 g Bishydrobromid ca. 530 ccm Flüssigkeit auf 100—150 ccm. Die erste Krystallisation (16 g) besteht hauptsächlich aus einer Mischung von Bis- und

Mono-Hydrobromid; die nächste Krystallisation (5.5 g), welche beim weiteren Abdunsten der Mutterlauge gewonnen wird, enthält Dibenzalaceton und wenig Hydrobromid (gef. 5.2 pCt. HBr).

16 g der ersten Krystallisation werden nach dem Trocknen im Vacuum mit 400 ccm Petroläther und 140 ccm Amylalkohol im Kolben ohne Kühler auf dem Wasserbade gekocht, wobei gewöhnlich alles in Lösung geht. Beim Einstellen der Lösung in Wasser von 25° und Abkühlen bis auf 30° erhält man 3.0 g Monohydrobromid (ber. HBr 25.7, gef. HBr 26.9), beim weiteren Erkalten der Lösung 3.5 g einer Mischung von Bis- und Mono-Hydrobromid (gef. HBr 33.7) und durch vollständiges Abdunsten bis zur Trockne den Rest derselben.

Nach wiederholtem fractionirtem Umkrystallisiren des oberhalb 30° auskrystallisirenden Hydrobromids aus Petroläther und möglichst wenig Amylalkohol bleiben 2—2.5 g reines weisses Monohydrobromid in Form glänzender dünner Blätter, die so verschieden sind von denen des Bishydrobromids, dass man unter dem Mikroskop beide neben einander erkennen und auch von den gelblichen prismaatischen Tafeln des Dibenzalacetons unterscheiden kann. Der Schmelzpunkt ist dazu weniger geeignet. Beim Erhitzen färbt sich das Mono-hydrobromid bei etwa 75° gelb, bei etwa 90° orange und schmilzt bei 119—121° zur rothbraunen Flüssigkeit, während des Bishydrobromid nach vorhergehender Zersetzung gegen 125° schmilzt<sup>1)</sup>.

$C_{17}H_{14}O \cdot HBr$ . Ber. HBr 25.7, C 64.8, H 4.8.  
Gef. » 26.2, » 65.8, 63.5, » 5.6, 5.4.

Mol.-Gew. in Benzollösung. Ber. 315. Gef.<sup>2)</sup> 312, 317.

Das Monohydrobromid ist leicht löslich in Aceton, Essigester, Tetrachlor-kohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol, Aether, wenig löslich in Petroläther. Beim Aufbewahren im Exsiccator färbt es sich allmählich schwach bräunlich, ist jedoch beständiger als das Bishydrobromid. Durch Einwirkung von Natriumalkoholatlösung oder durch Kochen mit einer Benzol-lösung von Pyridin entsteht Dibenzalaceton.

#### Ueberführung des Monohydrobromids B in das Bishydrobromid 2 B.

Im Gegensatz zu Dibenzalaceton-monohydrochlorid<sup>3)</sup> B, welches beim Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff in der Kälte weder

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3541 [1903].

<sup>2)</sup> Substanz dargestellt aus Hydrobromid 2 B und kochendem, wasserfreiem Aether.

<sup>3)</sup> Thiele und Straus, diese Berichte 36, 2375 [1903]. Das Mono-hydrochlorid färbte sich mit rauchender, wässriger Salzsäure nicht gelb; nach 3-stündigem Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff in der Kälte wurden gefunden 0.2 pCt. HCl<sub>A</sub> und 12.9 pCt. HCl<sub>B</sub>; ber. 13.5 für 1 HCl.

nennenswerthe Mengen  $HCl_B$  noch  $HCl_A$  aufnimmt<sup>1)</sup>), vereinigt sich das Monohydrobromid B sehr rasch mit trocknem Bromwasserstoff unter Bildung von Hydrobromid 2 B. Das Monohydrobromid färbt sich dabei anfangs, in den ersten 4—5 Minuten, citronengelb, ohne eine bleibende, grössere Menge  $HBr_A$  festzuhalten<sup>2)</sup>, dann schwach bräunlich und schliesslich nahezu weiss. Dabei schmilzt die Substanz nicht wie Dibenzalaceton.

Der Gehalt an  $HBr_B$  steigt sehr bald von 26 pCt. auf 35 pCt. (nach 5 Minuten) und nach etwa 4 Stunden auf 40—42 pCt. (ber. für 2  $HBr$  40.9 pCt.  $HBr$ ). Das so erhaltene Hydrobromid 2 B wurde aus Petroläther-Amylalkohol umkristallisiert und mit dem früher beschriebenen identifiziert.

Die Farbänderungen während der Reaction deuten darauf, dass der Additionsvorgang ein sehr complicirter ist; vielleicht wird das Keton durch vorübergehende Bildung eines gelben, gemischten Hydrobromids AB aktivirt<sup>3)</sup>.

#### Einwirkung von Bromwasserstoff auf die in Benzol oder Aether gelösten Hydrobromide B und 2B.

Beim Ueberleiten von trocknem Bromwasserstoff über das Bis-hydrobromid 2 B bei Zimmertemperatur tritt keine Änderung ein. Nach 8-tägiger Berührung mit Bromwasserstoff färbt sich die Substanz zwar mehr und mehr bräunlich, behält aber ungefähr ihre Zusammensetzung (gef. 38.3 pCt.  $HBr_B$  und 2—4 pCt.  $HBr_A$ ). Anders verhalten sich Lösungen des Mono- und Bis-Hydrobromids in trocknem Benzol bzw. wasserfreiem Aether. Beim Einleiten von Bromwasserstoff färben sich die mit Eis gekühlten, farblosen Lösungen sofort gelb, nach einigen Minuten orange bis roth, und beim Abdunsten der gesättigten Lösungen im Vacuumexsiccator bleiben Mischungen von Dibenzalaceton und Hydrobromiden B zurück. Die Letzteren haben sich also mit Bromwasserstoff in Hydrobromid A oder in Dibenzalaceton verwandelt; welches von beiden das primäre ist, lässt sich nicht entscheiden. In Folge dieser Umkehrung der Bromwasserstoff-addition ist es unmöglich, das Dibenzalaceton in Gegenwart von Lösungsmitteln — ausgenommen Petroläther — durch überschüssigen Bromwasserstoff vollständig in das Hydrobromid 2B überzuführen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Das Hydrochlorid reagiert aber mit Bromwasserstoff.

<sup>2)</sup> Beim Einschütten in Wasser verschwindet die Gelbfärbung alsbald wie bei A-Hydrobromiden, doch enthielt das Wasser nur sehr geringe Mengen von Bromwasserstoff.

<sup>3)</sup> Vergl. diese Berichte 37, 1652 [1904].

<sup>4)</sup> Vergl. diese Berichte 36, 3541 [1903].

Bei der  
**Einwirkung von Brom auf die Hydrobromide B und 2B des  
 Dibenzalacetons**

entstehen je nach der Menge des angewandten Broms (2 oder 1 Mol.) das über 200° schmelzende Tetrabromid<sup>1)</sup> oder das bisher unbekannte Tribrom-dibenzylaceton, wahrscheinlich



Man vermischt eine mit Eis gekühlte Lösung von 5 g Hydrobromid 2 B (oder 1 B) in 25 ccm trockenem Chloroform mit der für 1 Mol. Brom berechneten Menge einer Lösung von 2 ccm Brom in 100 ccm Chloroform. Das Monohydrobromid nimmt das Brom rasch auf, das Bishydrobromid reagiert allmählich unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Nach etwa 4-stündigem Stehen, bzw. wenn freies Brom nicht mehr nachweisbar ist, bringt man die Lösungen im Vacuum zur Trockne, verreibt den Rückstand mit wasserhaltigem Aether, filtriert ab und wäscht mit Aether nach. Das wenig gefärbte Product (2.2 g aus 5 g Hydrobromid 2 B) wird nun mit Methylalkohol wiederholt ausgekocht, wobei das Tetrabromid<sup>2)</sup> (zuweilen auch Dibromid) zurückbleibt, während das Tribromid in Lösung geht und beim Erkalten des methylalkoholischen Auszuges oder nach Zusatz von etwas Wasser auskristallisiert (1.7 g). Bei der Bromirung des Monohydrobromids ist die Ausbeute an Tribromid kleiner.

Das Tribromdibenzylaceton krystallisiert aus Alkohol in langen, weissen Nadeln; leicht löslich in Benzol, weniger in Eisessig, Aether, Petroläther; Schmp. 134—137° nach vorhergehender Gelbfärbung bei etwa 125°. Es wird von concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salzsäure nicht sofort gefärbt; erst nach einigen Minuten färbt sich die Säure gelblich.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{OBr}_3$ . Ber. C 42.9, H 3.2, Br 50.5.  
 Gef. » 42.9, 42.7, » 4.0, 3.9, » 50.0, 50.6.

Mol.-Gew. in Benzollösung: Ber. 475. Gef. 435, 477.

Dasselbe Tribromid gewinnt man durch

**Anlagerung von Bromwasserstoff an das Dibromid des  
 Dibenzalacetons.**

Das bei 163° schmelzende Dibromid<sup>3)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , bleibt beim Ueberleiten von trockenem Bromwasserstoff unverändert, reagirt aber, wenn es in Eisessig gelöst bzw. suspensiert ist.

2 g Dibromid in 30 ccm Eisessig. Während des Einleitens von Bromwasserstoff (ohne Kühlung) geht das Dibromid in Lösung (gelb) und das Tri-

<sup>1)</sup> Claisen und Claparède, diese Berichte 14, 2461 [1881]; Ann. d. Chem. 223, 142 [1884].

<sup>2)</sup> Schmp. etwa 201°. Ber. Br 57.8. Gef. Br 56.9.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 1498 [1903].

bromid krystallisiert aus, 1.0 g; durch Ausspritzen mit Wasser erhält man noch 0.4 g. Nadeln; Schmelzpunkt nach dem Umkristallisiren aus Alkohol gegen  $187^{\circ}$ . Gelbfärbung bei  $123-126^{\circ}$ .

$C_{17}H_{15}OBr_3$ . Ber. C 42.9, H 3.2, Br. 50.5.  
Gef. » 43.1, » 3.9, • 50.5.

### Bromwasserstoff und Anisal-benzal-aceton<sup>1)</sup>.

Da der Anisalrest die Ketone besonders zur Bildung der Säureverbindungen A, der Benzalrest aber mehr für die Verbindungen B befähigt<sup>2)</sup>, so hofften wir, aus dem gemischten Keton durch erschöpfende Hydrobromirung ein gem. Hydrobromid AB darstellen zu können. Es ergab sich jedoch, dass nach 4-tägiger Einwirkung von trocknem Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur kaum einige Zehntel Procent HBr<sub>3</sub> aufgenommen waren, und dass das entstandene braunviolette Bishydrobromid 2A sich auch dann kaum umwandelt, als die Lösung des Ketons in Eisessig, mit Bromwasserstoff gesättigt, mehrere Tage stehen blieb.

### Gefärbte Halogen-Additionsproducte der $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone.

Wenn Dibenzalaceton und sein Monohydrobromid A mit Bromdampf in Berührung kommen, so färbt sich das Keton orange und das Hydrobromid A roth. Dianisalaceton wird durch feuchten oder trocknen Bromdampf rothviolettt, Anisalacetophenon braun (unter Zusammensintern), Anisalbenzalaceton violettroth bis braun, Dibenzal-cyclopantanone rothorange, Disurfuralcyclopantanone schwarz gefärbt u. s. w. Diese Färbungen entstehen nicht durch Halogenwasserstoff, sondern die ungesättigten Ketone bilden mit Halogenen gefärbte Additionsproducte der Art A, welche man bisher bei der üblichen Darstellung der weissen B-Producte übersehen hat. Die gefärbten Chlor- und Brom Additionsproducte gleichen in ihrer Art vollständig den Halogenwasserstoffverbindungen A; sie verlieren das Halogen allmählich an der Luft oder in Berührung mit Wasser, oder sie verwandeln sich in die bekannten weissen Halogen-Additionsproducte. In der Färbung und im Additionsvermögen zeigen sich ähnliche Unterschiede, wie bei den Halogenwasserstoffsäuren: Brom gibt tiefere Nuancen als Chlor und reagiert unter Bedingungen, bei welchen Chlor nicht einwirkt.

Die Existenz dieser gefärbten Halogen-Additionsproducte beweist, dass die Verschiedenheiten der farblosen und gefärbten Verbindungen

<sup>1)</sup> von Baeyer und Villiger, diese Berichte 35, 3022 [1902].

<sup>2)</sup> Vergl. Dianisalaceton und Dibenzalaceton; Anisalacetophenon und Benzalacetophenon; diese Berichte 37, 1652 [1904].

mit Säuren HX nicht auf Stellungsisomerie C.XH und C.HX beruhen; eine solche Isomerie<sup>1)</sup> kann natürlich nicht bestehen, wenn X und H gleich sind wie bei den Halogenen. Ferner ergibt sich daraus, dass die durch Säuren verursachten Farbänderungen nicht durch den Wasserstoff der Säuren allein bedingt werden<sup>2).</sup>

Viele andere Substanzen geben mit Halogenen wie mit Säuren gefärbte Additionsprodukte: Azobenzol wird durch Bromdampf braun rot, Amidoazobenzol grauschwarz (beim Reiben rothviolett), Dimethylamidoazobenzol dunkelviolett, *p*-Azoanisol braun, Azoxyanisol orange, Acetylamidoazobenzol rot, Methylorange braunviolett gefärbt u. s. w. Bei einigen dieser Azoverbindungen kann allerdings neben der Addition auch eine Substitution von Wasserstoff durch Halogen und nachfolgende Färbung durch Addition von Halogenwasserstoff eintreten.

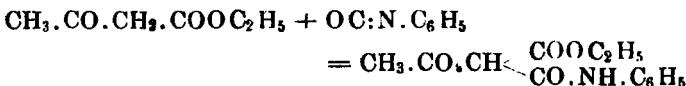
517. W. Dieckmann und Richard Stein:

# Ueber das Verhalten von 1,8-Dicarbonylverbindungen gegen Essigsäureanhydrid und über die Acetylderivate des Dimethyl- und Phenyl-Hydroresorcins.

[Mittheil. aus dem chem. Institut der k. Akad. der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 11. August 1904.)

Die zuerst beim Acetessigester<sup>3)</sup> beobachtete Addition einer 1,3-Dicarbonylverbindung an Phenylisocyanat unter Kohlenstoffsynthese und Bildung eines C-Carbanilidderivates im Sinne der Formel:



hat sich, wie an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt werden soll, bei einer ganzen Reihe von 1,3-Dicarbonylverbindungen wiedergefunden. Die eingehende Erforschung dieser merkwürdigen und besonders im Hinblick auf die Constitutionserforschung tautomerer Verbindungen interessanten Reaction hat zu der Erkenntniss geführt, dass sie bedingt wird durch die Mitwirkung von Alkali (oder anderen condensirenden Mitteln) und ausbleibt, wenn jede Spur solcher condensirend wirkender Agentien ausgeschlossen wird.

<sup>1)</sup> vergl. Einhorn und Prettner, Ann. d. Chem. 334, 216 [1904].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 3534 [1903].

<sup>3)</sup> Behrend und Meyer, diese Berichte 83, 623 [1900]; Dieckmann, diese Berichte 83, 2002 [1900].