

Beide Verbindungen reagieren bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromcyan nicht merklich, beim Erwärmen unterliegen sie zum größten Teil unter Braun- resp. Schwarzfärbung einer Verharzung, so daß die Isolierung der einzelnen Reaktionsprodukte bei keinem der zahlreichen Versuche gelang.

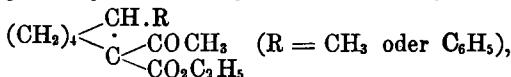
---

### 568. J. v. Braun: Keton-Synthesen mit Hilfe von Dibrompentan. I.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Daß 1,5-Dihalogenverbindungen der Fettreihe mit  $\beta$ -Ketonsäureestern zu Cyclohexamethylenderivaten zusammentreten, haben bereits vor einer Reihe von Jahren Freer und Perkin<sup>1)</sup> am 1,5-Dibromhexan, Br.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.CHBr.CH<sub>3</sub>, und Kipping und Perkin<sup>2)</sup> am Phenylpentamethylenbromid, Br.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CHBr.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, gezeigt. Beide liefern mit Acetessigester cyclische Acetylcarbonsäureester,



die durch Verseifen einsteils in die Säuren  $(CH_2)_4 \begin{array}{c} CH.R \\ | \\ CH.CO_2H \end{array}$ , anderenteils in die Ketone  $(CH_2)_4 \begin{array}{c} CH.R \\ | \\ CH.CO.CH_3 \end{array}$  übergeführt werden können. Daß natürlich auch das einfachste 1,5-Dibromid, das Dibrompentan Br.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.Br ein bequemes Ausgangsmaterial für Synthesen von Hexamethylenverbindungen darstellen muß, war mir von vornherein klar, und ich habe daher bald nach der Entdeckung der Bereitungsmethode für dieses Dibromid — zum Teil noch mit meinem damaligen Mitarbeiter A. Steindorff — eine Reihe von synthetischen Versuchen nach dieser Richtung begonnen<sup>3)</sup>. Durch andere Arbeiten, die sich inzwischen eingeschoben haben, war ich bis jetzt verhindert, die Untersuchung in der gewünschten Weise nach allen Richtungen abzurunden, möchte aber heute wenigstens die Reaktion des Penta-

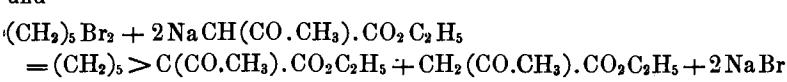
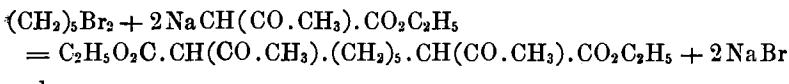
<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. **53**, 202 [1888]; diese Berichte **21**, 735 [1888].

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. **57**, 320 [1890].

<sup>3)</sup> Aus unreinem Dibrompentan, welches zum größeren Teil aus Dibrombutan bestand, haben bereits im Jahre 1894 Haworth und Perkin (Journ. Chem. Soc. **65**, 103) durch Einwirkung von Malonsäureester und Verseifung in geringer Ausbeute Hexahydrobenzoësäure erhalten.

methylendibromids mit Acetessigester kurz schildern, um so mehr als eins von den Produkten, zu denen man hierbei gelangt, das Hexahydroacetophenon,  $(\text{CH}_2)_5 > \text{CH} \cdot \text{COCH}_3$ , welches vor vier Jahren bereits Bouveault<sup>1)</sup> durch Oxydation des zugehörigen Alkohols isoliert hat, stehen auch von Darzens<sup>2)</sup> auf einem Wege dargestellt worden ist, welcher ebenso wie die von mir benutzte Methode wohl auch die homologen Ketone  $(\text{CH}_2)_5 > \text{CH} \cdot \text{CO.R}$  zugänglich machen wird.

Die Reaktion zwischen Dibrompentan und Natriumacetessigester spielt sich in etwas komplizierterer Weise ab, als dies beim methylierten und phenylierten Derivat des Pentamethylenbromids der Fall ist; während diese nach den Mitteilungen von Perkin und seinen Mitarbeitern so gut wie ausschließlich in die geschlossenenen hydroaromatischen Verbindungen übergeführt werden können, nimmt die Reaktion beim Dibrompentan stets einen doppelten Verlauf: es ist einerlei, ob man das Bromid (1 Mol.) mit 2 Mol. Acetessigester und einer Auflösung von 2 Atomen Natrium in Alkohol bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion behandelt, oder ob man erst ein Atom Natrium zusetzt und nach Eintritt der neutralen Reaktion das zweite, ob man endlich im Verhältnis 1 Mol. Dibromid : 1 Mol. Ester : 2 Atom Natrium arbeitet — man erhält stets nebeneinander zwei Produkte, deren Entstehung durch die Gleichungen:



wiedergegeben wird; auf 1 Mol. der offenen Verbindung entstehen meist 2 Mol. der cyclischen, doch ist dieses Verhältnis Schwankungen unterworfen, die, wie es scheint, von der Geschwindigkeit, mit der die Reaktion eingeleitet wird, abhängen. Bei Zimmertemperatur findet zwischen einer alkoholischen Lösung von Dibromid, Acetessigester und Natrium (man verwendet, da das für das Endergebnis gleichgültig ist, aus praktischen Gründen von vornherein 2 Atome Natrium) auch bei längerem Stehen keine Reaktion statt. Erwärmt man auf dem Wasserbad, so findet — je nach der angewandten Menge des Lösungsmittels nach kürzerer oder längerer Zeit — gewöhnlich ein plötzliches stürmisches Aufwallen der Flüssigkeit statt, Bromnatrium wird abgeschieden, und die alkalische Reaktion verschwindet zum

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. [3] 29, 1049 [1903].

<sup>2)</sup> Compt. rend. 144, 1123; Chem. Zentralblatt 1907, II, 332.

größten Teil nach Verlauf einiger Minuten. Man kocht, bis die Flüssigkeit fast gar nicht mehr alkalisch reagiert, destilliert den Alkohol ab und trennt die Reaktionsprodukte durch Destillation mit Wasserdampf.

**Acetyl-hexamethylen-carbonsäureäthylester,**  
 $(\text{CH}_2)_5 > \text{C}(\text{COCH}_3).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.$

Das mit Wasserdampf leicht flüchtige Produkt enthält neben Acetessigester den cyclischen Ester; dieser wird dem Destillat durch Äther entzogen, über Chlorcalcium getrocknet und liefert beim Destillieren im Vakuum neben einem aus Acetessigester bestehenden Vorlauf bei 114—125° (11 mm) eine Hauptfraktion, die bei nochmaligem Fraktionieren zum größten Teil bei 120—124° übergeht und eine aromatisch durchdringend riechende, wasserklare Flüssigkeit darstellt. Unter gewöhnlichem Druck siedet das Öl unter geringer Zersetzung bei 241—245°. Es stellt, wie aus der glatten Bildung der Derivate geschlossen werden muß, die in der Überschrift genannte cyclische Verbindung dar, läßt sich aber auch durch sorgfältiges Fraktionieren — ebenso wie das von Freer und Perkin dargestellte in  $\alpha$ -Stellung zum Acetyl methylierte Homologe — nicht ganz analysenrein erhalten, da es eine auf diesem Wege nicht zu entfernende bromhaltige Beimengung enthält; bei den Analysen wurde stets ein Mindergehalt von 1—2 % Kohlenstoff gefunden.

Das Semicarbazon bildet sich glatt, wenn man den Ketoester in Eisessig löst und eine konzentrierte, wäßrige Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat zusetzt; nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Holzgeist stellt es weiße, feine, bei 144° schmelzende Krystalle dar.

0.1303 g Sbst.: 0.2708 g CO<sub>2</sub>, 0.0987 g H<sub>2</sub>O. — 0.1392 g Sbst.: 20.6 ccm N (19°, 743 mm).

$(\text{CH}_2)_5 > \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5).\text{C}(\text{CH}_3):\text{N.NH.CO.NH}_2.$  Ber. C 56.47, H 8.24, N 16.47.  
 Gef. » 56.67, » 8.41, » 16.57.

Das Phenylhydrazon der Verbindung ist ölig, ein gut krystallisierendes Kondensationsprodukt liefert aber das von Bamberger<sup>1)</sup> empfohlene *p*-Nitrophenylhydrazin; wenn man die Komponenten auf dem Wasserbad erwärmt, so bildet sich ein rotes, zähes Öl, das über Nacht erstarrt, mit verdünnter Salzsäure verrieben, mit Äther gewaschen und aus Alkohol, von dem der Körper leicht in der Wärme, schwer in der Kälte aufgenommen wird, umkristallisiert wird. Das *p*-Nitrophenylhydrazon bildet braungelbe, bei 145° schmelzende, in Äther schwer lösliche Krystalle.

0.1531 g Sbst.: 0.3424 g CO<sub>2</sub>, 0.1893 g H<sub>2</sub>O. — 0.1397 g Sbst.: 16 ccm N (22°, 748 mm).

$(\text{CH}_2)_5 > \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5).\text{C}(\text{CH}_3):\text{N.NH.C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2.$  Ber. C 61.26, H 6.9, N 12.61.  
 Gef. » 61.05, » 6.5, » 12.76.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1804 [1899].

2.9-Undekandion,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ .

Der neben dem cyclischen Ester entstehende Heptandiacyldicarbonsäureester,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO} > \text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CH} < \begin{matrix} \text{CO}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , ist mit Wasserdampf außerordentlich schwer flüchtig; nachdem der Cyclohexamethylenester übergegangen ist, destilliert zwar sehr langsam ein schweres Öl, doch ist die übergehende Menge sehr gering. Auch im Vakuum läßt sich der Diester nicht ohne Zersetzung destillieren, gestattet aber bequem den Abbau zum 2.9-Diketon der Undekanreihe, in dem die beiden Ketongruppen weiter von einander entfernt sind, als in irgend einem bisher bekannten Diketon; diese Verseifung zum Keton findet zum Teil schon statt, wenn man die in der Regel noch ganz schwach alkalische, aus der Reaktion von Dibrompentan und Natracetessigester hervorgegangene Flüssigkeit mit Wasserdampf behandelt, und es ist ein paar Mal beobachtet worden, daß nach längerem Durchleiten von Wasserdampf das rückständige Öl beim Erkalten zu einer von Öl durchtränkten Krystallmasse des Diketons erstarrte.

Um die Verseifung vollständig durchzuführen, setzt man zur Flüssigkeit Alkali (2 Mol.) und kocht die verdünnte alkalische Lösung kurze Zeit; die trübe Flüssigkeit wird ausgeäthert, und der ätherische Auszug hinterläßt das Diketon (welches man auch als Diacetylheptan bezeichnen kann) als ein in der Kälte schnell erstarrendes Öl, das sich in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von kaltem Ligroin, leicht löst und aus Ligroin in prachtvollen, silberglänzenden Blättern vom Schmp.  $65^\circ$  erhalten wird.

0.1190 g Sbst.: 0.3134 g  $\text{CO}_2$ , 0.1161 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . Ber. C 71.74, H 10.87.

Gef. » 71.82, » 10.84.

Das Semicarbazon des Diketons ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei  $184^\circ$ .

0.0713 g Sbst.: 17.8 ccm N ( $18^\circ$ , 735.5 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ . Ber. N 28.19. Gef. N 28.21.

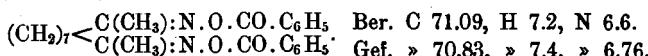
Das Phenylhydrazon wird wie beim cyclischen Ketoester nur als Öl erhalten; auch das *p*-Nitrophenylhydrazon entsteht zuerst in öiger Form, löst man es aber in Äther, von dem es spielend leicht aufgenommen wird; trocknet die Lösung und setzt Ligroin zu, so wird es als allmählich fest werdendes Öl gefällt, und nach drei- bis viermaliger Wiederholung dieser Operation stellt es eine sich nur wenig fettig anfühlende, feste, rote Masse dar, die auf Ton abgepreßt wird. Zur vollständigen Reinigung löst man in Essigäther, der die Verbindung auch sehr leicht löst, setzt Ligroin bis zur Trübung zu und läßt langsam verdunsten. Die Verbindung, die sich nicht deutlich krystallisiert abscheidet, ist tiefrot gefärbt, erweicht bei  $85^\circ$  und ist bei  $88^\circ$  ganz geschmolzen.

0.1177 g Sbst.: 18.3 ccm N (16°, 740 mm).



Das Oxim des Diketons entsteht, wenn man es in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Alkali 2 Tage stehen läßt, den Alkohol verdampft und mit Essigsäure ansäuert, als ein Öl, welches auch nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure nicht erstarrt. Es löst sich zum Unterschied vom Diketon ohne Rückstand in Mineralsäuren und wäßrigem Alkali. Schüttelt man die alkalische Lösung mit Benzoylchlorid, so scheidet sich ein Öl ab, welches nach längerer Zeit butterähnliche Konsistenz annimmt — wie man dies z. B. zuweilen bei Gemengen stereoisomerer Semicarbazone beobachtet — und in der Tat ein Gemenge stereoisomerer Benzoyldioxime (derer wie beim Benzil drei zu erwarten sind) darzustellen scheint. Wenn man die Masse mit Äther ausschüttelt, die Lösung trocknet, den Äther verjagt und den wasserfreien, butterähnlichen Rückstand vorsichtig mit wenig eiskaltem, alkoholfreiem Äther behandelt, so gelingt es, einen kleinen Teil (ca. 10—15 % der Gesamtmenge) in fester Form zur Abscheidung zu bringen. Das in Äther Gelöste wird durch Ligroin wieder als Öl gefällt. Die abgeschiedene feste Benzoylverbindung schmilzt unscharf bei 80—90°, sie wird durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in einen einheitlich bei 90° schmelzenden, weißen Körper von der erwarteten Zusammensetzung übergeführt:

0.1015 g Sbst.: 0.2636 g CO<sub>2</sub>, 0.0676 g H<sub>2</sub>O. — 0.1281 g Sbst.: 7.9 ccm N (24°, 744 mm).



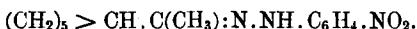
Die bei der Verseifung des Diesters neben dem Diacetylheptan entstehende Säure, die in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt, ist wahrscheinlich Azelainsäure, CO<sub>2</sub>H.(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.CO<sub>2</sub>H, wurde aber nicht näher untersucht. Dagegen möge kurz darauf hingewiesen werden, daß die Reaktion mit Acetessigester nicht den einzigen Weg darstellt, der vom Dibrompentan zu Diketonen der Fettreihe führt: sowohl zur Methylverbindung wie auch zu deren Homologen von der allgemeinen Formel R.CO.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.CO.R kann man, wie demnächst ausführlicher mitgeteilt werden soll, gelangen, wenn man die Magnesiumverbindung des Dibrom- oder besser Dijodpentans auf Aldehyde einwirken läßt und die entstehenden Glykole vorsichtig oxydiert.

#### Hexahydro-acetophenon, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C=O > CH.CO.CH<sub>3</sub>.

Das Hexahydroacetophenon ist kürzlich, wie einleitend bemerkt, von Darzens und zwar aus Cyclohexanon durch Kondensation mit α-Chlorpropionsäureester, Verseifung und Kohlensäureabspaltung als scharf riechende, bei 179—180° siedende Flüssigkeit erhalten worden. Nach Bouveault siedet es im Vakuum (12 mm) bei 68°. Sehr bequem läßt sich das Keton aus Acetyl-cyclohexancarbonester darstellen, wenn

man diesen mit konzentriertem, alkoholisch-wässrigem Alkali verseift. Wendet man etwas mehr als die dem Ketonester gleiche Gewichtsmenge Alkali an und kocht  $\frac{1}{2}$  Stunde, so beträgt die Ausbeute an dem Keton gegen 70 %, während der Rest des Ketoesters zur Hexahydrobenzoësäure verseift wird. Man kocht den Alkohol weg, setzt Wasser zu, äthert das abgeschiedene Öl aus, trocknet und fraktioniert. Schon das rohe Keton geht bereits sehr nahe dem richtigen Siedepunkt in engen Grenzen (68—72° bei 10 mm, 180—185° bei gew. Druck) über; die bei 180—181° siedende Hauptmenge, die das reine Keton darstellt, liefert mit Semicarbazid das von Darzens und Bouveauit beschriebene Semicarbazone vom Schmp. 177°. Den Angaben von Darzens über das Keton sei noch hinzugefügt, daß seine Dichte bei 22° 0.893 beträgt, daß es sich mit Bisulfit nicht verbindet, mit Phenylhydrazin ein öliges Hydrazon liefert, mit Nitrophenylhydrazin dagegen bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade zu einer alsbald erstarrenden rötlichen Masse zusammenschmilzt, die nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und Umkristallisieren aus Alkohol in schöne, rotviolette Kristalle des *p*-Nitrophenylhydrazons vom Schmp. 154° übergeht.

0.1272 g Sbst.: 0.2980 g CO<sub>2</sub>, 0.0846 g H<sub>2</sub>O. — 0.1678 g Sbst.: 24.6 ccm N (23°, 746 mm).



Ber. C 64.36, H 7.28, N 16.09.

Gef. » 63.90, » 7.39, » 16.22.

#### 564. Niels Bjerrum: Berichtigung.

(Eingegangen am 8. August 1907.)

Bei der nicht von mir selbst erledigten Korrektur meiner in diesen »Berichten« S. 2917—2922 abgedruckten Abhandlung ist leider übersehen worden, daß am Schlusse ein Passus ausgefallen ist, wodurch das Verständniß der drei letzten Sätze erschwert wird. Diese Sätze, S. 2922, Textzeile 7—1 von unten, sollen lauten:

»Das Dibromochlorid ist nämlich fast unlöslich in rauchender Salzsäure, während das Dichlorochlorid darin löslich ist; das Dibromobromid ist in einer Mischung von Äther und rauchender Bromwasserstoffsäure unlöslich, während das Dichlorobromid darin löslich ist. Umgekehrt ist das Dichlorochlorid in Äther und rauchender Salzsäure unlöslich, während das Dichlorobromid in Äther und rauchender Bromwasserstoffsäure löslich ist; das Dibromochlorid ist in rauchender Salzsäure unlöslich, während das Dibromobromid in rauchender Bromwasserstoffsäure löslich ist.«