

HANS BEYER, ULRICH HESS<sup>1)</sup> und PETER BERNHARDT<sup>2)</sup>

Über die Friedel-Crafts-Reaktion der Lactone, VI<sup>3)</sup>

## Synthese von $\gamma,\delta$ -dihalogenierten n-Butyl-methyl-ketonen und n-Butyl-phenyl-ketonen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 14. März 1963)

Bei der Umsetzung  $\delta$ -halogenerter  $\alpha$ -Acetyl- und  $\alpha$ -Benzoyl- $\gamma$ -valerolactone mit wäßriger Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure entstehen unter Decarboxylierung  $\gamma,\delta$ -dihalogenierte n-Butyl-methyl-ketone und n-Butyl-phenyl-ketone.

Bei unseren Untersuchungen über die Friedel-Crafts-Reaktion des  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolactons<sup>3)</sup> und  $\alpha$ -Benzoyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolactons<sup>4)</sup> mit Benzol ergab sich die Notwendigkeit, das hierbei als Zwischenprodukt auftretende [ $\gamma,\delta$ -Dichlor-n-butyl]-methyl-keton<sup>3,5)</sup> und [ $\gamma,\delta$ -Dichlor-n-butyl]-phenyl-keton darzustellen, um näheren Einblick in den Reaktionsmechanismus zu gewinnen. Eine gute Möglichkeit hier zu bot sich in der hydrolytischen Spaltung der genannten Lactone mit wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren, eine Reaktion, die von F. KORTE und Mitarbb.<sup>6)</sup> bei ihren grundlegenden Arbeiten über die  $\alpha$ -Acyl-lacton-Umlagerung an verschiedenen  $\alpha$ -Acyl-lactonen<sup>6,7)</sup> näher untersucht wurde und bei Verwendung entsprechend substituierter Lactone gleichzeitig die Synthese von  $\gamma,\delta$ -dihalogenierten n-Butyl-methyl-ketonen und n-Butyl-phenyl-ketonen gestatten müßte.

Wie die obengenannten Autoren feststellten, verläuft eine  $\alpha$ -Acyl-lacton-Umlagerung grundsätzlich auch in wäßriger Salzsäure. Hierbei wird der Lactonring der  $\alpha$ -Acyl- $\gamma$ - und - $\delta$ -lactone hydrolytisch zu  $\beta$ -Keto- $\gamma$ - bzw. - $\delta$ -hydroxysäuren<sup>6,7)</sup> geöffnet, die sich teilweise zu Dihydrofuran-carbonsäuren-(3) bzw. Dihydropyran-carbonsäuren-(3) stabilisieren. Sofern die ringoffenen Zwischenprodukte oder die obigen Carbonsäuren-(3) leicht Kohlendioxyd abspalten, erhält man in Abhängigkeit von der Säurekonzentration entweder  $\gamma$ - bzw.  $\delta$ -Chlor-ketone<sup>6,7)</sup> oder  $\gamma$ - bzw.  $\delta$ -Hydroxyketone<sup>6-10)</sup>, die mit ihren cyclischen Halbacetalen, den 2-Hydroxy-tetrahydrofuranen

<sup>1)</sup> Vgl. U. HESS, Dissertat., Univ. Greifswald 1961.

<sup>2)</sup> Vgl. P. BERNHARDT, Diplomarb., Univ. Greifswald 1961.

<sup>3)</sup> V. Mitteil.: H. BEYER, U. HESS und H. FRÖHLICH, Chem. Ber. **95**, 1989 [1962].

<sup>4)</sup> H. BEYER und U. HESS, Chem. Ber. **94**, 1717 [1961].

<sup>5)</sup> Vgl. H. J. THIELE, Diplomarb., Univ. Greifswald 1958.

<sup>6)</sup> F. KORTE und K. H. BÜCHEL, Chem. Ber. **92**, 877 [1959].

<sup>7)</sup> Übersicht: F. KORTE und K. H. BÜCHEL, Angew. Chem. **71**, 709 [1959].

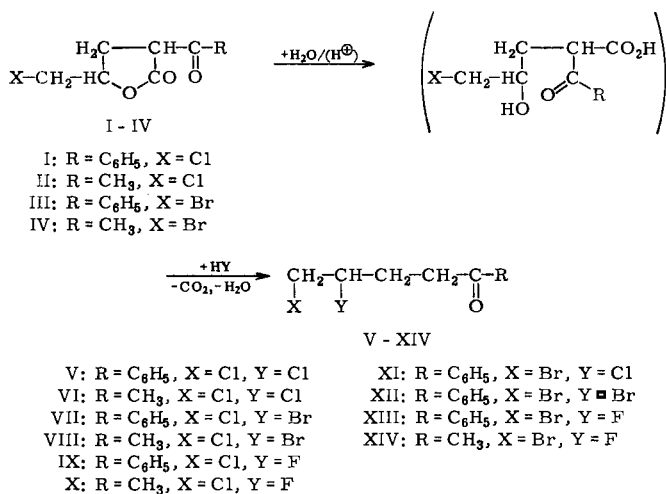
<sup>8)</sup> I. L. KNUNJANZ, G. W. TSCHELINZEW und E. O. OSSETROWA, C. R. Acad. Sci. URSS **1**, 312 [1934]; C. **1934** II, 2381; G. F. WOODS und H. SANDERS, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2111 [1946]; EASTMAN KODAK CO. (J. B. DICKEY und F. B. JOYNER), Amer. Pat. 2808440 v. 1. 10. 57, C. A. **52**, 2899 [1958].

<sup>9)</sup> Vgl. F. BOBERG, A. MAREI und G. R. SCHULTZE, Liebigs Ann. Chem. **655**, 105 [1962].

<sup>10)</sup> C. D. HURD und W. H. SAUNDERS JR., J. Amer. chem. Soc. **74**, 5324 [1952]; R. V. PETERSEN, J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **49**, 750 [1960]; C. A. **55**, 7406 [1961].

bzw. 2-Hydroxy-tetrahydropyranen, im Gleichgewicht stehen<sup>9,10</sup>). Im Gegensatz zu den übrigen  $\alpha$ -Acyl-lacton-Umlagerungen reagieren die  $\alpha$ -Acyl- $\gamma$ -lactone in wäßriger Salzsäure nur in Ausnahmefällen und in präparativ unbefriedigender Ausbeute zu 4.5-Dihydro-furan-carbonsäuren-(3), da sie leicht zu  $\gamma$ -Hydroxy- bzw.  $\gamma$ -Chlor-carbonyl-Verbindungen decarboxyliert werden<sup>6,7</sup>).

In gleicher Weise verhalten sich die von uns verwendeten  $\delta$ -halogenierten  $\alpha$ -Acyl- $\gamma$ -lactone, nämlich  $\alpha$ -Benzoyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolacton (I)<sup>11</sup>),  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolacton (II)<sup>12</sup>),  $\alpha$ -Benzoyl- $\delta$ -brom- $\gamma$ -valerolacton (III)<sup>13</sup>) und  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -brom- $\gamma$ -valerolacton (IV), die sämtlich durch Kondensation von Natrium-acetessigester bzw. Natrium-benzoylessigester mit Epichlorhydrin oder Epibromhydrin dargestellt werden, bei der hydrolytischen Spaltung mit wäßriger Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- oder Fluorwasserstoffsäure.



Bei der Reaktion von I und II mit 20-proz. Salzsäure entstehen in 70-proz. bzw. 33-proz. Ausbeute [ $\gamma$ . $\delta$ -Dichlor-n-butyl]-phenyl-keton (V) und [ $\gamma$ . $\delta$ -Dichlor-n-butyl]-methyl-keton (VI)<sup>3,5</sup>). Hingegen führt die Umsetzung von I und II mit 1 *n* HCl zu den entsprechenden  $\gamma$ -Hydroxy-ketonen<sup>14</sup>), über die in Kürze im Zusammenhang mit dem Verhalten 5-halogenmethylierter 4.5-Dihydro-furan-carbonsäuren-(3)<sup>1</sup>) berichtet wird.

VI ist weniger beständig als V und verharzt schon bei der Destillation teilweise unter Halogenwasserstoffabspaltung. Diese Tatsache beobachteten wir auch bei den folgenden Beispielen immer dann, wenn die Phenylgruppe in den betreffenden Ketonen gegen eine Methylgruppe ausgetauscht ist.

<sup>11</sup>) A. HALLER, Bull. Soc. chim. France [3] **21**, 564 [1899]; vgl. H. SCHULTE, Dissertat., Univ. Berlin 1940 (D 11).

<sup>12</sup>) W. TRAUBE und E. LEHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 720 [1899]; **34**, 1971 [1901]; H. LEUCHS, ebenda **44**, 1511 [1911].

<sup>13</sup>) A. HALLER, Bull. Soc. chim. France [3] **31**, 367 [1904]; C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **132**, 1459 [1901].

<sup>14</sup>) H. BEYER und U. HESS, Unveröffentl. Versuche.

Eine Herabsetzung der Beständigkeit der  $\gamma,\delta$ -dihalogenierten n-Butyl-phenyl-ketone und n-Butyl-methyl-ketone tritt auch stets ein, sofern das Chlor-Atom in  $\gamma$ -Stellung durch ein Brom-Atom ersetzt ist. [ $\gamma$ -Brom- $\delta$ -chlor-n-butyl]-phenyl-keton (VII), das durch Reaktion von I mit 40-proz. Bromwasserstoffsäure entsteht, zersetzt sich bereits bei der Destillation i. Hochvak., ist aber mit Hilfe der Kurzwegdestillation bei  $10^{-5}$  Torr in sehr guter Ausbeute erhältlich. [ $\gamma$ -Brom- $\delta$ -chlor-n-butyl]-methyl-keton (VIII) erfährt unter den Bedingungen einer Kurzwegdestillation i. Hochvak. Zersetzung und ließ sich aus dem Reaktionsprodukt von II mit 20-proz. Bromwasserstoffsäure nur als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon isolieren.

Setzt man I mit 40-proz. Fluorwasserstoffsäure um, so entsteht in 90-proz. Ausbeute [ $\gamma$ -Fluor- $\delta$ -chlor-n-butyl]-phenyl-keton (IX). Hingegen wird bei der Reaktion von II mit 20-proz. Fluorwasserstoffsäure das nur kurze Zeit beständige [ $\gamma$ -Fluor- $\delta$ -chlor-n-butyl]-methyl-keton (X) gebildet.

Führt man in die  $\delta$ -Stellung der n-Butyl-phenyl-ketone und n-Butyl-methyl-ketone ein Brom-Atom ein, so nimmt die Beständigkeit der resultierenden Verbindungen weiter ab. Allerdings ist auch hier der stabilisierende Einfluß der Phenylgruppe deutlich erkennbar. Während [ $\gamma$ -Chlor- $\delta$ -brom-n-butyl]-phenyl-keton (XI) und [ $\gamma,\delta$ -Dibrom-n-butyl]-phenyl-keton (XII)<sup>15)</sup>, die durch Umsetzung von III mit 10-proz. Salzsäure bzw. 20-proz. Bromwasserstoffsäure erhalten werden, aus dem Reaktionsprodukt als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone isoliert werden konnten, lassen sich die entsprechenden  $\delta$ -bromierten n-Butyl-methyl-ketone weder durch Kurzwegdestillation i. Hochvak. noch aus dem Rohprodukt als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone fassen. Dieser Befund stimmt mit Angaben von W. H. PERKIN<sup>15)</sup> überein, der beobachtete, daß das durch Bromierung von Allyl-acetophenon erhältliche XII ebenfalls nicht destillierbar ist.

Eine Ausnahme bilden dagegen [ $\gamma$ -Fluor- $\delta$ -brom-n-butyl]-phenyl-keton (XIII), das sich durch Umsetzung von III mit 20-proz. Fluorwasserstoffsäure in Substanz gewinnen läßt, und [ $\gamma$ -Fluor- $\delta$ -brom-n-butyl]-methyl-keton (XIV). Dieses erhält man aus dem Rohprodukt der Reaktion von IV mit 20-proz. Fluorwasserstoffsäure als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon. Offensichtlich findet hier durch den Einfluß eines Fluor-Atoms in  $\gamma$ -Stellung eine Stabilisierung der  $\delta$ -bromierten Ketone statt.

Mit der hydrolytischen Spaltung von I, II, III und IV durch wäßrige Halogenwasserstoffsäuren hat man eine Synthese in der Hand, um gleichartige sowie verschiedene Halogen-Atome in die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Stellung von n-Butyl-phenyl- und n-Butyl-methyl-ketonen einzuführen. Hierbei werden die Ketone in teilweise recht guter Ausbeute erhalten, was mit dem bisher üblichen Verfahren entweder gar nicht oder nur auf wesentlich umständlicherem Wege<sup>15)</sup> möglich ist.

<sup>15)</sup> W. H. PERKIN, J. chem. Soc. [London] **45**, 188 [1884].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*$\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -brom- $\gamma$ -valerolacton (IV)*: 32.5 g (0.25 Mol) *Acetessigester* werden bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 5.75 g (0.25 Mol) *Natrium* in 100 ccm absol. Äthanol und 34.3 g (0.25 Mol) *Epibromhydrin* versetzt. Nach 12stdg. Stehenlassen bei 20° erwärmt man die Lösung 30 Min. auf 50°, säuert mit 2*n* HCl bis pH 4 an und extrahiert dreimal mit je 150 ccm Äther. Die äther. Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Es hinterbleibt ein angenehm riechendes, leichtflüssiges Öl, das bei der Destillation i. Feinvak. bei 119°/0.5 Torr farblos übergeht. Ausb. 44 g (80% d. Th.).

$C_7H_9BrO_3$  (221.1) Ber. C 38.03 H 4.10 Gef. C 38.61 H 4.01

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Aus wäßr. Äthanol orangefarbene Prismen vom Schmp. 67°.

$C_{13}H_{13}BrN_4O_6$  (401.2) Ber. C 38.92 H 3.27 N 13.96 Gef. C 38.97 H 3.15 N 13.67

*Semicarbazon*: Aus Äthanol farblose Prismen, Schmp. 126°.

$C_8H_{12}BrN_3O_3$  (278.1) Ber. C 34.55 H 4.35 Br 28.74 N 15.11

Gef. C 34.61 H 4.53 Br 28.93 N 15.26

[ *$\gamma$ - $\delta$ -Dichlor-*n*-butyl*]-phenyl-keton (V): 47.7 g (0.2 Mol)  *$\alpha$ -Benzoyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolacton* (I)<sup>11</sup> werden in 300 ccm 20-proz. Salzsäure 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das dunkle Reaktionsgemisch wird dreimal mit je 100 ccm Äther extrahiert, die äther. Lösung mit 1*n* NaOH und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein zähflüssiges, dunkles Öl, das i. Feinvak. bei 135°/0.1 Torr farblos übergeht. Ausb. 31.5 g (68% d. Th.).  $n_D^{21.5}$  1.5552.

$C_{11}H_{12}Cl_2O$  (231.1) Ber. C 57.16 H 5.23 Cl 30.68 Gef. C 57.29 H 5.20 Cl 30.35

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Aus Äthanol orangefarbene Prismen vom Schmp. 148°.

$C_{17}H_{16}Cl_2N_4O_4$  (411.2) Ber. C 49.65 H 3.92 Cl 17.24 N 13.62

Gef. C 49.85 H 4.03 Cl 17.02 N 13.98

*Semicarbazon*: Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 130°.

$C_{12}H_{15}Cl_2N_3O$  (288.2) Ber. C 50.01 H 5.25 Gef. C 50.15 H 5.30

[ *$\gamma$ - $\delta$ -Dichlor-*n*-butyl*]-methyl-keton (VI): Darstellung s. V. Mitteil.<sup>3</sup>, S. 191.

[ *$\gamma$ -Brom- $\delta$ -chlor-*n*-butyl*]-phenyl-keton (VII): 47.7 g (0.2 Mol) I werden in 200 ccm 40-proz. Bromwasserstoffsäure 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dabei scheidet sich ein dunkles Öl aus, das dreimal mit je 100 ccm Äther extrahiert wird. Die äther. Lösung wäscht man mit 1*n* NaOH und Wasser, trocknet und verdampft den Äther. Der viskose, schwarze Rückstand wird in einer Jenaer Kurzwegapparatur nach UTZINGER vorentgast und destilliert. Das Destillat, ein hellgelbes, leichtflüssiges Öl, erstarrt bei hoher Reinheit zu farblosen Schuppen vom Schmp. 24.5°. Sdp. 120°/10<sup>-5</sup> Torr (Molekulardestillation). Ausb. 47 g (85% d. Th.).

$C_{11}H_{12}BrClO$  (275.6) Ber. C 47.94 H 4.39 Br 29.00 Cl 12.87

Gef. C 48.17 H 4.46 Br 28.49 Cl 12.64

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Aus Chloroform/Methanol (1:1) tieforangefarbene Nadeln vom Schmp. 158°.

$C_{17}H_{16}BrClN_4O_4$  (455.7) Ber. C 44.80 H 3.54 N 12.40 Gef. C 44.96 H 3.67 N 12.52

*Semicarbazon*: Aus Äthanol farblose Nadeln, die bei 132° schmelzen.

$C_{12}H_{15}BrClN_3O$  (332.6) Ber. C 43.33 H 4.55 N 12.63 Gef. C 43.26 H 4.68 N 12.65

[ *$\gamma$ -Brom- $\delta$ -chlor-*n*-butyl*]-methyl-keton (VIII): 17.7 g (0.1 Mol)  *$\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolacton* (II)<sup>12</sup> werden mit 100 ccm 20-proz. Bromwasserstoffsäure 30 Min. unter Rückfluß er-

hitzt. Hierbei färbt sich die Lösung unter Kohlendioxydentwicklung tiefblau, später rot. Man extrahiert dreimal mit je 100 ccm Äther, wäscht die äther. Lösung mit 100 ccm 1*n* NaOH und 100 ccm Wasser und trocknet. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein zähes, dunkles Öl, das selbst unter den Bedingungen der Molekulardestillation bei  $10^{-5}$  Torr nur unter Zersetzung übergeht. Sdp.  $60-70^{\circ}/10^{-5}$  Torr (Zers.).

**2,4-Dinitro-phenylhydrazon:** 1 g (0.005 Mol) 2,4-Dinitro-phenylhydrazin wird in 7.5 ccm konz. Schwefelsäure und 75 ccm Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 1.1 g (0.005 Mol) VIII in 10 ccm Äthanol versetzt. Es scheiden sich orangefarbene Nadeln ab, die nach dem Umkristallisieren aus Chloroform/Methanol (1:1) bei  $116^{\circ}$  schmelzen. Ausb. 0.4 g (20% d. Th.).

$C_{12}H_{14}BrClN_4O_4$  (393.6) Ber. C 36.61 H 3.58 N 14.24 Gef. C 36.62 H 3.84 N 14.44

[ $\gamma$ -Fluor- $\delta$ -chlor-*n*-butyl]-phenyl-keton (IX): 23.8 g (0.1 Mol) I werden in 100 ccm 40-proz. Fluorwasserstoffsäure 3 Stdn. auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Hierbei scheidet sich unter Kohlendioxydentwicklung ein blaues Öl aus, das mit gesätt. Kaliumcarbonatlösung bis pH 4 versetzt und in der Kälte dreimal mit je 70 ccm Äther extrahiert wird. Die äther. Lösung wäscht man mit Wasser, trocknet und verdampft den Äther. Es hinterbleibt eine gelbe bis olivgrüne Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Äther farblose Blättchen vom Schmp.  $62^{\circ}$  bildet. Ausb. 19.5 g (90% d. Th.).

$C_{11}H_{12}ClFO$  (214.7) Ber. C 61.54 H 5.64 Cl 16.52 Gef. C 61.25 H 5.51 Cl 16.76

**2,4-Dinitro-phenylhydrazon:** Aus Propanol rote Spieße vom Schmp.  $163^{\circ}$ .

$C_{17}H_{16}ClFN_4O_4$  (394.8) Ber. C 51.72 H 4.09 Cl 8.98 N 14.19  
Gef. C 51.81 H 4.28 Cl 8.82 N 14.38

***p*-Nitro-phenylhydrazon:** Aus wäbr. Äthanol ziegelrote Nadeln, die bei  $137^{\circ}$  schmelzen.

$C_{17}H_{17}ClFN_3O_2$  (349.8) Ber. C 58.37 H 4.90 Cl 10.14 N 12.01  
Gef. C 58.40 H 5.29 Cl 10.45 N 11.79

**Semicarbazon:** Aus wäbr. Äthanol farblose Nadeln vom Schmp.  $131^{\circ}$ .

$C_{12}H_{15}ClFN_3O$  (271.7) Ber. C 53.05 H 5.56 Cl 13.05 N 15.47  
Gef. C 53.14 H 5.48 Cl 12.95 N 15.36

[ $\gamma$ -Fluor- $\delta$ -chlor-*n*-butyl]-methyl-keton (X): 35.5 g (0.2 Mol) II werden in 100 ccm 20-proz. Fluorwasserstoffsäure gelöst und 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Es scheidet sich ein blauvioletttes Öl aus, das mit gesätt. Kaliumcarbonatlösung auf pH 4 gebracht und mehrmals mit Äther extrahiert wird. Die äther. Lösung wäscht man mit Wasser, trocknet und verdampft den Äther. Das dunkelbraune Öl, das bei der Destillation i. Feinvak. farblos bei  $108^{\circ}/10^{-2}$  Torr übergeht, zersetzt sich nach kurzem Aufbewahren unter Violettfröbung. Ausb. 6.2 g (20% d. Th.).  $n_D^{25}$  1.4878.

$C_6H_{10}ClFO$  (152.6) Ber. C 47.23 H 6.61 Cl 23.24 Gef. C 47.33 H 6.02 Cl 23.30

**2,4-Dinitro-phenylhydrazon:** Aus Äthanol gelbe Rhomben, die bei  $80^{\circ}$  schmelzen.

$C_{12}H_{14}ClFN_4O_4$  (332.7) Ber. C 43.32 H 4.24 Cl 10.66 N 16.84  
Gef. C 43.44 H 4.55 Cl 10.75 N 16.77

[ $\gamma$ -Chlor- $\delta$ -brom-*n*-butyl]-phenyl-keton (XI): 28.3 g (0.1 Mol)  $\alpha$ -Benzoyl- $\delta$ -brom- $\gamma$ -valerolacton (III)<sup>13</sup> erhitzt man mit 150 ccm 10-proz. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß und extrahiert das entstehende dunkelfarbene Öl dreimal mit je 100 ccm Äther. Die äther. Lösung wird mit 1*n* NaOH und Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther verdampft. Der viskose, dunkle Rückstand siedet i. Feinvak. bei  $125^{\circ}/0.2$  Torr (u. Zers.). Bei der Molekulardestillation tritt bei  $70^{\circ}/10^{-5}$  Torr ebenfalls Zersetzung ein.

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: 1.4 g (0.005 Mol) *Rohprodukt von XI* werden in 5 ccm Äthanol gelöst und mit 1 g (0.005 Mol) *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* in 7.5 ccm konz. Schwefelsäure und 75 ccm Äthanol versetzt. Der nach einigen Stdn. bei 0° ausfallende Niederschlag bildet nach dem Umkristallisieren aus wäßr. Äthanol tieforangefarbene Nadeln, die bei 146° schmelzen. Ausb. 1.25 g (55% d. Th.).

$C_{17}H_{16}BrClN_4O_4$  (455.7) Ber. N 12.30 Gef. N 12.52

*[γ,δ-Dibrom-n-butyl]-phenyl-ke-ton (XII)*<sup>15)</sup>: 28.3 g (0.1 Mol) *III* erwärmt man mit 150 ccm 20-proz. *Bromwasserstoffsäure* 1 Stde. auf 50° und extrahiert das entstehende dunkle Öl dreimal mit je 100 ccm Äther. Die äther. Lösung wird mit 1 *n* NaOH und Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther verdampft. Das verbleibende dunkelfarbene Rohprodukt siedet zwischen 70° und 100°/10<sup>-5</sup> Torr (Molekulardestillation) (u. Zers.).

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Es wird aus dem *Rohprodukt von XII* wie unter *XI* dargestellt. Aus Chloroform/Methanol/Wasser (1 : 5 : 1) erhält man gelbe Prismen, die bei 129° schmelzen.

$C_{17}H_{16}BrN_4O_4$  (500.2) Ber. Br 31.96 N 11.20 Gef. Br 31.78 N 11.36

*[γ-Fluor-δ-brom-n-butyl]-phenyl-ke-ton (XIII)*: 14.2 g (0.05 Mol) *III* werden mit 60 ccm 40-proz. *Fluorwasserstoffsäure* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches versetzt man mit gesätt. Kaliumcarbonatlösung bis pH 4, extrahiert dreimal mit je 50 ccm Äther, wäscht die äther. Lösung mehrmals mit Wasser, trocknet und verdampft den Äther. Es hinterbleibt eine braunolivgrüne Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Äther farblose Blättchen vom Schmp. 72° bildet. Ausb. 7.1 g (55% d. Th.).

$C_{11}H_{12}BrFO$  (259.1) Ber. C 50.99 H 4.67 Br 30.84 Gef. C 50.50 H 4.46 Br 31.14

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Aus Äthanol erhält man eine ockergelbe, mikrokrist. Substanz, deren Schmp. sich nicht scharf bestimmen läßt. Sie beginnt bei 120° zu sintern und wird bei 140° flüssig.

$C_{17}H_{16}BrFN_4O_4$  (439.3) Ber. C 46.48 H 3.67 Br 18.19 N 12.75  
Gef. C 46.66 H 3.99 Br 17.95 N 12.61

*p-Nitro-phenylhydrazon*: Aus Eisessig und Äthanol rote Stäbchen vom Schmp. 151°.

$C_{17}H_{17}BrFN_3O_2$  (394.3) Ber. Br 20.27 N 10.66 Gef. Br 20.37 N 10.80

*Semicarbazon*: Aus Äthanol/Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 135°.

$C_{12}H_{15}BrFN_3O$  (316.2) Ber. Br 25.28 N 13.29 Gef. Br 25.32 N 13.17

*[γ-Fluor-δ-brom-n-butyl]-methyl-ke-ton (XIV)*: 22.1 g (0.1 Mol) *IV* werden in 70 ccm 20-proz. *Fluorwasserstoffsäure* 3 Stdn. auf 60° erhitzt. Das dunkle Reaktionsgemisch wird mit gesätt. Kaliumcarbonatlösung bis pH 4 gebracht, dreimal mit je 50 ccm Äther extrahiert und die äther. Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und verdampft. Es hinterbleibt ein teeriges Produkt, das sich bei der Destillation i. Hochvak. sofort zersetzt.

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: 1 g (0.005 Mol) *Rohprodukt von XIV* wird in 20 ccm Äthanol gelöst und bei 0° in eine Lösung von 0.5 g (0.0025 Mol) *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* in 2 ccm konz. Schwefelsäure und 20 ccm Äthanol eingetropft. Nach 24stdg. Stehenlassen bei 0° wird der teerige Niederschlag abgesaugt und mehrmals aus absol. Äthanol/Ligroin (5 : 1) umkristallisiert. Man erhält rotbraune Rhomben vom Schmp. 71°. Ausb. 0.25 g (13% d. Th.).

$C_{12}H_{14}BrFN_4O_4$  (377.2) Ber. Br 21.19 N 14.85 Gef. Br 21.26 N 14.76