

zur völligen Enthalogenierung in 20 cm³ Eisessig aufgenommen und mit 8 g Zinkstaub 24 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zufügen von 50 cm³ Wasser wird erneut ausgeäthert, mit Hydrogencarbonat entsäuert und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Rektifizieren erhält man wenig leicht gelbliches Öl vom Sdp._{12 mm} 110—115° (Lit. Sdp._{16 mm} 103°).

p-sek. Butyl-acetanilid (VI).

Zur schärferen Identifizierung wurde das Carbinol (V) nach *J. Glattfeld* und *E. Wertheim*¹⁾ durch Wasserabspaltung bei 100° im Phenyl-dimethyl-äthylen verwandelt, dieses mit Natrium in feuchtem Äther zu sek. Butyl-benzol reduziert, dann mit Salpetersäure-Schwefelsäure in p-Stellung nitriert und mit Zinn und Salzsäure die Nitrogruppe reduziert. Das Acetyl derivat des p-sek. Butylanilins (VI) schmolz nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 124—125° (Lit.¹⁾ 125°).

Wir danken Herrn Dr. *R. Gunst* für die Zusammenstellung der sorgfältigen Arbeiten von Frl. *M. Herzog*.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

16. Über die Synthese von Aryl-ketolen durch Addition von aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Diacetylreihe

(Carbonylgruppen und arom. Kohlenwasserstoffe, 2. Mitt.²⁾)

von Jacques Wegmann und Hans Dahn.

(15. XII. 45.)

Wie wir in der vorstehenden Mitteilung zeigen konnten, reagiert Dibrom-diacetyl mit Benzol und Aluminiumchlorid nicht unter Halogenwasserstoffabspaltung nach dem *Friedel-Crafts*'schen Typus, sondern lagert Benzol an eine Carbonylgruppe an und bildet 2-Phenyl-1,4-dibrom-acetoin (IV). Um den Geltungsbereich dieser unerwarteten Additionsreaktion zu untersuchen, haben wir auf eine Reihe von Verbindungen der Diacetyl- und Dipropionylreihe aromatische Kohlenwasserstoffe und Aluminiumchlorid einwirken lassen.

Zur Feststellung, ob diese Additionsreaktion an die Anwesenheit von Halogen im Diketon gebunden ist, haben wir zunächst das Verhalten von Diacetyl gegen Benzol und Aluminiumchlorid geprüft. Aus dieser Reaktion resultierte in 48% Ausbeute ein farbloses Öl vom Sdp._{10 mm} 132°, das wir durch seine Derivate als das erwartete 2-Phenyl-acetoin (I) identifizierten. Dieser Körper war schon von *Diels* und *Johlin*³⁾ aus Diacetyl-mono-(methyl-p-tolyl)-hydrazon mit Phenylmagnesiumbromid und anschliessende Hydrolyse des Hydrazons erhalten worden. Wir erhielten 2-Phenyl-acetoin (I) auf einfacherem Wege in 31% Ausbeute, als wir 1 Mol Phenylmagnesiumbromid auf Diacetyl einwirken liessen. Man erreicht

¹⁾ Am. Soc. **43**, 2683 (1921).

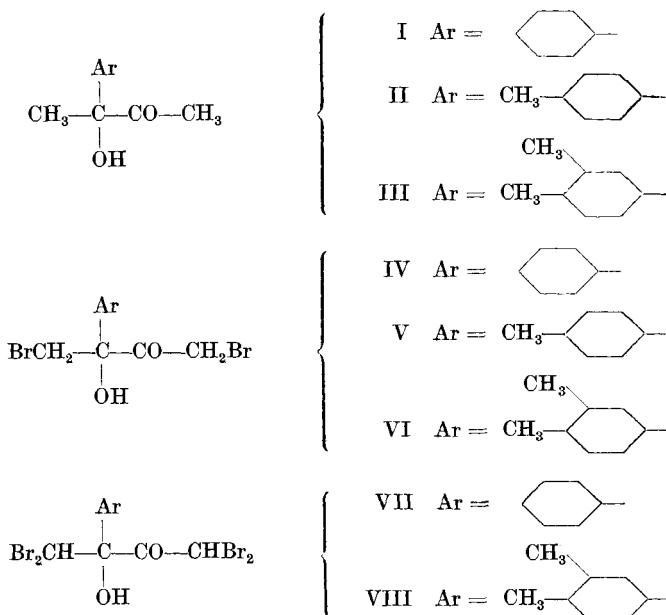
²⁾ 1. Mitt., Helv. **29**, 95 (1946).

³⁾ B. **44**, 403 (1911).

diese einseitige Reaktion nach *Grignard* durch gutes Kühlen und dadurch, dass man Phenylmagnesiumbromid zum Diacetyl zutropfen lässt, wodurch das Diketon immer im Überschuss bleibt.

Auch Toluol wird von Diacetyl bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid addiert. Das in 40% Ausbeute entstandene 2-p-Tolyl-acetoин (II) war von *P. Fréon*¹⁾ aus Tolylmagnesiumbromid und Diacetyl-monoxim und nachfolgende Hydrolyse des Oxims dargestellt worden. Die Konstanten des auf beiden Wegen erhaltenen Acetoins (II) und Semicarbazons waren identisch; dagegen wies das von *Fréon* aus Diacetyl-monoxim gewonnene 2-p-Tolyl-acetoин-oxim einen um 10° höheren Schmelzpunkt auf als das von uns aus dem Acetoин (II) durch Oximierung erhaltene. Da unsere Substanz rein ist, nehmen wir an, dass die Differenz der auf verschiedenen Wegen dargestellten Oxime auf Stereoisomerie beruht.

Der Umsatz von Diacetyl mit Mischxylol ergab kein einheitliches Produkt. Mit m-Xylol konnte kein Ketol erhalten werden; dagegen gewannen wir mit o-Xylol in 36% Ausbeute das entsprechende Ketol, dem wir in Analogie zum unten beschriebenen Produkt aus Dibrom-diacetyl (VI) die Struktur eines 2-(o-Xylyl)-acetoins ([3,4-Dimethyl-phenyl]-methyl-acetyl-carbinol) (III) zuweisen. In keinem Falle war es möglich, durch Verschärfung der Bedingungen zwei Phenylkerne einzuführen.

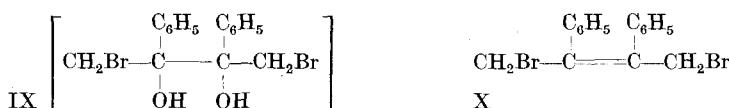


¹⁾ Ann. chim [11] 11, 476, (1939).

Auch beim symm. Dibrom-diacetyl liess sich die schon beschriebene¹⁾ Reaktion mit Benzol auf Toluol übertragen. Das in 70 % Ausbeute entstandene 2-p-Tolyl-1,4-dibrom-acetoin (V) konnte durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig zum bekannten p-Methyl-phenacylbromid abgebaut werden, was auch die p-Stellung der Methylgruppe beweist.

Die Einwirkung von Xylol führten wir zunächst mit Mischxylol aus, da uns die reinen Isomeren nicht in genügender Menge zur Verfügung standen. Dennoch erhielten wir in 61 % Ausbeute ein einheitliches Produkt; es lieferte bei der oxydativen Spaltung ein farbloses Dimethyl-phenacylbromid vom Smp. 63–65°²⁾. Zum genaueren Nachweis bauten wir sein Pyridiniumsalz nach Kröhnke³⁾ zur 3,4-Dimethyl-benzoesäure ab, die mit authentischem Material⁴⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Es hatte also nicht, wie erwartet, das m-Xylol, sondern das o-Xylol reagiert, und 2-(o-Xylyl)-1,4-dibrom-acetoin ([3,4-Dimethyl-phenyl]-brommethyl-bromacetyl-carbinol) (VI) gebildet. Dieses Ergebnis konnte durch einen kleinen Ansatz mit o-Xylol bestätigt werden. m-Xylol dagegen reagiert nur unter Bildung eines nicht weiter untersuchten roten Öles. Da o-Xylol im Gemisch bevorzugt wird, scheint es bei der Addition reaktionsfähiger zu sein.

Wie ein Vergleich der Ausbeuten zeigt, scheinen benachbarte Bromatome die Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe zu begünstigen. Indessen gelang es auch hier in keinem Falle, die Addition von 2 Phenylkernen durch Verschärfung der Bedingungen zu erreichen. Das dabei zu erwartende 2,3-Di-phenyl-1,4-dibrom-butandiol-(2,3) (IX) konnte auch durch Behandlung von Dibrom-diacetyl⁵⁾ oder 2-Phenyl-1,4-dibrom-acetoin (IV) nach Grignard nicht erhalten werden; in beiden Fällen entstanden nur undefinierte Öle, die nicht weiter untersucht wurden. Wir versuchten schliesslich, 2,3-Di-phenylbutan-2,3-diol, das aus Diacetyl und 2 Mol Phenylmagnesiumbromid darzustellen ist, direkt zu bromieren, erhielten dabei aber nur 1,4-Dibrom-2,3-diphenyl-buten-(2)⁶⁾ (X) in 40 % Ausbeute. Es müs-



¹⁾ Siehe 1. Mitt., Helv. **29**, 95 (1946).

²⁾ 3,4-Dimethyl-phenacylbromid, „schwach bräunliche Nadeln“, Smp. 62° (korrig.), Jacobs, Heidelberger, J. Biol. Chem. **21**, 457 (1915). Das 3,5- und das 2,6-Dimethyl-phenacylbromid sind nicht bekannt.

³⁾ B. **66**, 604 (1933).

⁴⁾ Frey, Horowitz, J. pr. [2] **43**, 122 (1891).

⁵⁾ Auch mit 1 Mol Phenylmagnesiumbromid war kein Phenyl-dibrom-acetoin (IV) zu erhalten, im Gegensatz zur erwähnten Darstellung von Phenyl-acetoin (I).

⁶⁾ Allen, Elliot, Bell, C. **1939**, II, 842; Salkind, Mosunov, Ž. obšč. Chim. **10**, 72 (1940); C. **1940**, II, 1863.

sen also aus dem Glykol durch Säurewirkung¹⁾ 2 Mol Wasser abgespalten und an das entstandene Dien in 1,4-Stellung 2 Bromatome addiert worden sein.

Da die Bromatome beim Dibrom-diacetyl einen günstigen Einfluss auf die Additionsreaktion auszuüben schienen, war es von Interesse, die Reaktion auch auf höher bromierte Diacetyle zu übertragen. In der Tat addiert Tetrabrom-diacetyl²⁾ Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und bildet 2-Phenyl-1,1,4,4-tetrabrom-acetoin (VII). Die Reaktion verläuft ebenso gut wie beim Dibrom-diacetyl; die beiden zusätzlichen Bromatome scheinen aber keine weitere Verbesserung zu bewirken. Das in farblosen Nadeln krystallisierende 2-Phenyl-tetrabrom-acetoin (VII) ähnelt dem 2-Phenyl-dibrom-acetoin (IV) in seinen Eigenschaften; auch hier waren keine Derivate der Hydroxyl- oder Carbonylgruppe zu erhalten.

Der entsprechende Umsatz mit Toluol ergab statt des erwarteten Acetoins schmierige Produkte. Mit Mischxytol wurde neben ölichen Produkten in schlechter Ausbeute 2-(o-Xylyl)-1,1,4,4-tetrabrom-acetoin erhalten. Seine Struktur als (3,4-Dimethyl-phenyl)-dibrommethyl-dibromacetyl-carbinol (VIII) folgt daraus, dass mit o-Xytol der gleiche Körper (VIII) entstand.

Um die Reihe der bromierten Diacetyle zu vervollständigen, schlossen wir auch das schwer zugängliche Hexabrom-diacetyl³⁾ in unsere Untersuchung ein. Benzol und Aluminiumchlorid wirken indes merkwürdigerweise auf dies völlig bromierte Diacetyl überhaupt nicht ein; das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückerhalten⁴⁾.

Schliesslich unternahmen wir noch einige orientierende Experimente in der Reihe des Dipropionyls⁵⁾. Ein Versuch, das Diketon mit Benzol und Aluminiumchlorid umzusetzen, lieferte nur das Ausgangsmaterial zurück. Mit Toluol resultierte ein Öl, das keine Carbonylreaktionen mehr zeigte, also auch kein Ketol enthalten konnte. Da in der Diacetylreihe, wie wir oben zeigten, Bromsubstitution die Additionsreaktion begünstigte, versuchten wir nun, das symmetrische α, α' -Dibrom-dipropionyl



darzustellen. Die direkte Bromierung ergab ein Öl, aus dem schliesslich ein Dibrom-dipropionyl in grossen gelben Tafeln erhalten werden konnte. Wegen der Ähnlichkeit mit Dibrom-diacetyl weisen wir ihm symm. Struktur zu⁶⁾. Wir setzten dieses Dibrom-dipropionyl mit

¹⁾ Mit völlig trockenen Reagentien entstand (X) nur in Spuren.

²⁾ H. F. Keller, B. 23, 35 (1890).

³⁾ C. L. Jackson, R. Adams, Am. Soc. 37, 2527 (1915).

⁴⁾ Ein entsprechender Versuch mit Toluol ergab nur starke Verschmierung.

⁵⁾ Wir erhielten dies Diketon durch Oxydation von Propioin (Org. Synth. 13, 24) mit Kupfer(II)-acetat in Essigsäure oder mit Eisen(III)-chlorid in ätherisch-wässriger Lösung.

⁶⁾ Versuche, die Struktur zu beweisen, sind von anderer Seite aus im Gange.

Benzol und Aluminiumchlorid um, erhielten aber nicht, wie aus Analogie zum Phenyl-dibrom-acetoin (IV) erwartet, ein festes Produkt, sondern ein gelbes, bromhaltiges Öl, das bei der Oxydation auch kein α -Brom-propiophenon lieferte; vermutlich handelte es sich nur um ein Selbstkondensationsprodukt. Auch die Bromsubstitution hat also keine Erleichterung der Addition gebracht. Da nach diesen Versuchen die Additionsreaktion in der Dipropionylreihe nicht günstig zu verlaufen schien, haben wir diese Versuche nicht fortgesetzt. Dagegen sind wir weiterhin damit beschäftigt, diese Reaktion in anderen Richtungen zu untersuchen, und verschieben daher die Diskussion des Mechanismus bis zum Vorliegen weiterer Resultate.

Da die bromierten Phenyl-acetone, wie erwähnt, mit Carbonylreagentien keine normalen Derivate geben, interessierte uns das Verhalten der zugrunde liegenden bromierten Diketone. Wie aus Analogie zu anderen α -Halogenketonen zu erwarten war, geben die halogenierten Diacetyle keine normalen Ketonderivate. Eine Ausnahme bildet lediglich die Darstellung der Chinoxaline und Naphto-chinoxaline des Dibrom- und Tetrabrom-diacytols. Die so gebildeten Produkte 2,3-Di-(ω -brommethyl)-chinoxalin und 2,3-Di-(ω -dibrommethyl)-chinoxalin erwiesen sich als identisch mit den durch Bromierung von 2,3-Dimethyl-chinoxalin erhaltenen Derivaten¹⁾, deren bisher umstrittene Struktur durch diese Bildungsweise bewiesen ist.

Während im Dibrom-diacytetyl die Bromatome unerwarteterweise nicht mittels Natriumjodid gegen Jod austauschbar sind, gelingt dies beim Di-brommethyl-chinoxalin leicht; die entsprechenden Tetra-bromderivate werden bei dieser Reaktion, wie zu erwarten, reduziert. Beim Dibrom-dipropionyl dagegen sind die Bromatome normal austauschbar. Hier liessen sich ausser den Chinoxalinen auch andere Ketonderivate fassen, nämlich ein Benzyl-phenyl-osazon und ein allerdings unbeständiges Monosemicarbazone. Diese Unterschiede gegenüber dem Dibrom-diacytetyl zeigen wieder die schon oben konstatierte abweichende Reaktionsweise der Dipropionylreihe.

Experimenteller Teil.

2-Phenyl-acetoin (Methyl-phenyl-acetyl-carbinol) (I).

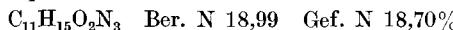
a) Mit Aluminiumchlorid. 15 g gut gepulvertes Aluminiumchlorid (2 Mol) werden mit 40 cm³ absolutem Benzol übergossen. Eine Lösung von 5 g Diacetyl in 100 cm³ absolutem Benzol wird unter mechanischem Röhren schnell zugetropft (Dauer ca. 5 Minuten). Der Kolben wird in ein 30° warmes Wasserbad gestellt und dieses innert 15 Minuten auf 60° erwärmt. Unter fortdauerndem Röhren wird eine Stunde erhitzt, wobei die Temperatur bis 70° gesteigert wird. Die Lösung färbt sich von gelb über orange bis rot-braun. Das Bad wird entfernt und die Lösung erkalten gelassen. Nun zersetzt man die Mischung durch langsames Eingießen in 150 cm³ Eiswasser, fügt ca. 10 cm³ konz. Salzsäure zu, schüttelt im Scheide-trichter gut durch, trennt die Benzolschicht ab und trocknet

¹⁾ Bennet, Willis, Soc. 1928, 1960; S. Th. Henderson, Soc. 1929, 466; Bennet, Willis, Soc. 1930, 1709.

sie mit Natriumsulfat und wenig Natriumhydrogencarbonat. Die Lösung ist klar orange und fluoresziert rot. Nach Abdestillieren des Benzols auf dem Wasserbad wird das zurückbleibende Öl im Vakuum rektifiziert. Sdp. 10 mm 132°, 4,5 g (48% der Theorie) eines farblosen dünnflüssigen Öles.

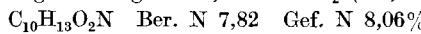
b) Nach Grignard. Aus 3,5 g Magnesium und 22 g Brombenzol wird eine *Grignard*-Lösung dargestellt; sie wird auf 0° abgekühlt, filtriert, und unter starkem Rühren in eine, mit Kältemischung gekühlte Lösung von 10 g Diacetyl in 80 cm³ absolutem Äther eingetropft. Hierauf wird noch 10 Minuten weitergerührt und dann das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Nun fügt man Salzsäure zu, trennt die Ätherschicht ab, schüttelt mit Soda- und Hydrogensulfatlösung und trocknet mit Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Äthers bleibt ein grünes Öl, welches im Vakuum bei 128—130/10 mm übergeht. Die erhaltenen 5 g entsprechen 31% der Theorie. (Lit. Sdp. 8 mm 122—123°¹).

Semicarbazone. 0,5 g 2-Phenyl-acetoin (I) werden in Alkohol gelöst und zu einer wässrig-alkoholischen Lösung von 0,5 g Semicarbazidhydrochlorid und 0,4 g Kaliumacetat zugegeben. Nach kurzem Stehen und Anreiben krystallisiert das Semicarbazon aus; 0,55 g (81% d. Th.). Aus Methanol umkrystallisiert, fällt es als feines weisses Pulver vom Smp. 183—184° aus. (Lit. Smp. 183°²).



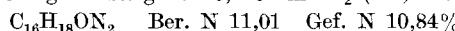
Oxim. 0,3 g Hydroxylaminhydrochlorid werden in Wasser gelöst und zu einer alkoholischen Lösung von 0,2 g Kaliumhydroxyd unter Kühlung zugegeben. 0,5 g 2-Phenyl-acetoin (I) in Alkohol werden zugefügt und die Lösung während 2 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wird tropfenweise unter Reiben Wasser zugesetzt, wobei das Oxim krystallin ausfällt. Die erhaltenen 0,5 g (93% d. Th.) werden in Methanol gelöst und krystallisieren als farblose Nadeln vom Smp. 110—111°.

4,306 mg Subst. gaben 0,310 cm³ N₂ (16°, 732 mm)



Phenylhydrazone. 0,3 g 2-Phenyl-acetoin und 0,3 g Phenylhydrazin werden in 70-proz. Essigsäure gelöst und erwärmt. Bei 80° scheidet sich ein dicker gelber Niederschlag ab. Ausbeute an Phenylhydrazone 0,42 g (90% d. Th.). Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose, kleine Krystalle vom Smp. 140—141°.

4,113 mg Subst. gaben 0,400 cm³ N₂ (24°, 737 mm)



2,3-Diphenyl-butandiol-(2,3).

Die Vorschrift wurde gegenüber den Angaben von *Tiffeneau* und *Levy*³) vereinfacht. Es wird eine *Grignard*-Lösung dargestellt aus 3,8 g Magnesium und 24 g Brombenzol in 100 cm³ absolutem Äther. Unter Kühlung mit Eis und kräftigem Rühren werden 5 g Diacetyl in 25 cm³ Äther in diese Lösung eingetropft. Dann wird noch eine Stunde auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden erhitzt; nach Erkalten giesst man auf Eis, fügt Salzsäure zu, trennt den Äther ab, schüttelt mit Hydrogensulfit- und mit Sodalösung und trocknet mit Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Äthers bleibt ein gelbes Öl, das beim Anreiben krystallin wird. Ausbeute 6 g (43% der Theorie). Aus Alkohol erhält man farblose Krystalle vom Smp. 119—121°.

1,4-Dibrom-2,3-diphenyl-buten-(2) (X).

2 g Diphenyl-butandiol werden in 10 cm³ Chloroform schwach zum Sieden erhitzt, und 3 g Brom in 10 cm³ Chloroform eingetropft⁴). Die Lösung färbt sich erst dunkelgrün, dann braunrot. Nach beendetem Zutropfen wird noch eine halbe Stunde weiter erhitzt.

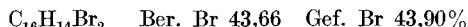
¹) *Diels, Jochlin*, B. **44**, 403 (1911).

²) *K. v. Auwers, H. Manss*, Bioch. Z. **192**, 200 (1928).

³) Bl. [4] **41**, 1362 (1927).

⁴) Mit getrocknetem Brom und absolutem Chloroform geht die Bromierung nicht in dieser Richtung.

Das Chloroform wird im Vakuum entfernt. Aus dem hinterbleibenden Öl krystallisieren farblose Nadeln; Rohausbeute 1,5 g (40% der Theorie). Aus viel Petroläther krystallisiert das Dibromid in langen, farblosen Nadeln vom Smp. 149—150°. (Lit. 144—147°¹, 149—150°².)

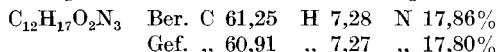


2-p-Tolyl-acetoin (p-Tolyl-methyl-acetyl-carbinol) (II).

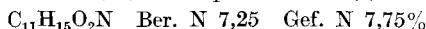
10 g Aluminiumchlorid und 5 g Diacetyl in 140 cm³ absolutem Toluol, werden, wie für 2-Phenyl-acetoin (I) angegeben, umgesetzt. Die Tolollösung färbt sich undurchsichtig braunrot, nach Zersetzen mit Eiswasser-Salzsäure ist sie gelb-orange, mit schwacher Fluoreszenz. Das Toluol wird auf dem Wasserbad bei 40 mm abdestilliert, und der Rückstand fraktioniert.

Sdp. 14 mm 140°; 4 g (40% der Theorie) eines gelben, stark lichtbrechenden Öles. (Lit. Sdp. 4 mm 116—117°³.)

Semicarbazon. 0,5 g 2-p-Tolyl-acetoin werden in Alkohol gelöst und zu einer wässrig-alkoholischen Lösung von 0,5 g Semicarbazidhydrochlorid und 0,4 g Kaliumacetat zugegeben. Nach kurzem Stehen und Anreiben krystallisiert das Semicarbazon aus. Die erhaltenen 0,6 g (92% der Theorie) werden in 2 cm³ Alkohol gelöst und fallen als kleine, farblose Nadeln vom Smp. 175—177° wieder aus. (Lit. Smp. 173)³.)



Oxim. Dargestellt auf die übliche Art, aus 0,5 g Tolyl-acetoin, fällt das Oxim nach Erkalten und Zufügen von Wasser als Öl aus. In verdünntem Alkohol gelöst, krystallisiert es bei ganz langsamem Abkühlen in farblosen Nadeln vom Smp. 115—117°. Die Ausbeute beträgt 0,4 g (75% der Theorie). (Lit. Smp. 125—126°³.)

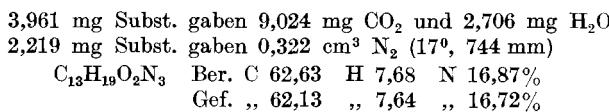


2-(o-Xylyl)-acetoin ((3,4-Dimethyl-phenyl)-acetyl-methylecarbinol) (III).

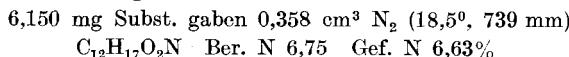
2 g Diacetyl in 40 cm³ absolutem o-Xylool und 8 g Aluminiumchlorid in 20 cm³ o-Xylool werden, wie oben beschrieben, umgesetzt. Nach beendetem Erwärmen hat sich ein braunerter Niederschlag gebildet. Nach Zersetzen mit Eiswasser und Salzsäure wird die Xyollolösung orangefarben, grün fluoreszierend. Sie wird mit Natriumsulfat getrocknet und bei 10 mm destilliert.

Sdp. 10 mm 159—163°, 1,6 g (36% der Theorie), gelbes dickflüssiges Öl.

Semicarbazon. 0,5 g des Acetoin (III), 0,5 g Semicarbazidhydrochlorid und 0,4 g Kaliumacetat geben in verdünnt alkoholischer Lösung nach dem Stehen und Reiben das Semicarbazon, das aus Alkohol umkrystallisiert wird, farblose, feine Krystalle, Smp. 195—196°.



Oxim. 0,5 g 2-(o-Xylyl)-acetoin (III) werden in Alkohol gelöst, und auf die übliche, oben mehrfach beschriebene Art in das Oxim verwandelt. Das Oxim fällt zunächst ölig aus, nach längerem Stehen aber krystallisiert es. Aus verdünntem Alkohol erhält man farblose, kurze Nadeln vom Smp. 101—103°.



¹) Allen, Elliot, Bell, C. 1939, II. 842.

²) Salkind, Mosunov, Ž. obšč. Chim. 10, 517 (1940), C. 1940, II. 1863.

³) P. Fréon, Ann. chim. [11] 11, 476 (1939).

2,3-Di-(ω -brommethyl)-chinoxalin.

0,5 g Dibromdiacetyl und 0,3 g o-Phenyldiamin werden in Alkohol kalt gelöst und zusammengegossen. Dabei färbt sich die Lösung dunkel und nach Anreiben krystallisiert das Chinoxalin aus. Die Ausbeute beträgt 0,6 g, was 94% der Theorie entspricht. Aus Alkohol erhält man das Chinoxalin in farblosen Nadeln, die aber nach dem Trocknen, auch nach wiederholtem Umkrystallisieren, einen leichten Stich ins Graue aufweisen. Smp. 150°. (Lit. Smp. 150^{0,1}).

4,134 mg Subst. gaben 0,325 cm³ N₂ (17,5°, 742 mm)
 $C_{10}H_8N_2Br_2$ Ber. N 8,86 Gef. N 9,02%

2,3-Di-(ω -jodmethyl)-chinoxalin.

0,5 g Di-(brommethyl)-chinoxalin werden in absolutem Aceton gelöst und tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 0,5 g Natriumjodid in Aceton zugefügt. Die Lösung wird orange und Natriumbromid scheidet sich ab. Plötzlich krystallisiert das Dijodid in langen Nadeln aus. Das Reaktionsgemisch wird zum Sieden erhitzt und heiß filtriert, wonach das Chinoxalin im Filtrat wieder auskrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 0,5 g (77% der Theorie), die aus 20 cm³ Aceton in langen farblosen, filzigen Nadeln auskrystallisieren. Smp. 152—153°.

5,592 mg Subst. gaben 0,320 cm³ N₂ (16°, 729 mm)
 6,392 mg Subst. gaben 7,225 mg AgJ
 $C_{10}H_8N_2J_2$ Ber. N 6,83 J 61,91%
 Gef. ,, 6,48 ,, 61,10%

2,3-Di-(ω -brommethyl)- α , β -naphto-chinoxalin.

In einer Lösung von 0,4 g 1,2-Naphtylendiamin in Alkohol werden 0,5 g Dibromdiacetyl eingetragen. Beim Rühren löst es sich unter intensiver Rotfärbung, und nach ca. 30 Minuten ist das Naphto-chinoxalin ausgefallen. Es ist in Essigester leicht löslich, schwerer in Alkohol. Die erhaltenen 0,7 g entsprechen 95% der Theorie. Umkrystallisiert wird aus Essigester und wenig Alkohol: beige-gelbe Nadelchen vom Smp. 196—198°.

5,154 mg Subst. gaben 0,331 cm³ N₂ (18,5°, 730 mm)
 $C_{14}H_{10}N_2Br_2$ Ber. N 7,65 Gef. N 7,22%

2-p-Tolyl-1,4-dibrom-acetoin (V)²⁾.

18 g wasserfreies, feingepulvertes Aluminiumchlorid werden in 300 cm³ absolutem Toluol suspendiert. Unter Rühren trägt man nun 16,5 g Dibrom-diacyl ein, wobei sich die Lösung grün färbt. Wenn alles eingetragen ist, wird der Kolben in ein Wasserbad von 30° gestellt, und dieses innert einer Viertelstunde auf 60° erwärmt. In einer Stunde lässt man die Temperatur, unter fortdauerndem Rühren, bis 70° steigen. (Mässige HCl-Entwicklung). Nach Erkalten röhrt man in 300 cm³ Eisswasser ein, wobei sich die Toluol-Lösung erst grasgrün, dann orange färbt. Nach Zufügen von ca. 10 cm³ konz. Salzsäure schüttelt man im Scheidetrichter gut durch und fügt, zur besseren Trennung der Schichten, noch 20 cm³ Toluol zu. Nach Trocknen der Toluolschicht mit Natriumsulfat und Natriumhydrogencarbonat wird das Toluol bei 30 mm auf dem Wasserbad abdestilliert; braunes Öl, das beim Abkühlen und Reiben erstarrt. Durch Zufügen von 15 cm³ Petroläther werden die schmierigen Nebenprodukte weggelöst und die Krystallisation vervollständigt. Man filtriert und wäscht nochmals mit wenig Petroläther. Die Ausbeute an farblosem, krümeligem Acetoin beträgt 16 g (70% der Theorie). Zum Umkrystallisieren kann man 1 g in 0,5 cm³ Benzol lösen und mit 15 cm³ Petroläther überschichten, oder in 30 cm³ Petroläther lösen. Man erhält farblose, derbe Nadeln vom Smp. 74—75°.

2,113; 3,820 mg Subst. gaben 3,074; 5,482 mg CO₂ und 0,705; 1,280 mg H₂O
 7,897; 5,997 mg Subst. gaben 8,957; 6,823 mg AgBr
 $C_{11}H_{12}O_2Br_2$ Ber. C 39,29 H 3,60 Br 47,57%
 Gef. ,, 39,68; 39,14 ,, 3,73; 3,75 ,, 48,27; 48,42%

¹⁾ S. Th. Henderson, Soc. 1929, 466.

²⁾ Dieser Körper wurde in unserem Laboratorium zuerst von Margrit Herzog † dargestellt.

Oxydativer Abbau.

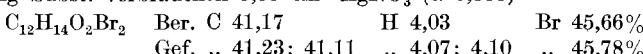
1 g 2-p-Tolyl-1,4-dibrom-acetoin (V) wird warm in 4 cm³ Eisessig gelöst und während einer Stunde in einem Wasserbad auf 50° erwärmt. Im Verlauf einer halben Stunde wird 1 cm³ einer 50-proz. Chromtrioxydlösung zugetropft. Nach Erkalten werden 5 cm³ Wasser zu der grünen Lösung gegeben, wobei sich ein Öl abscheidet, das beim Reiben bald kry stallisiert. Ausbeute 0,6 g (94% der Theorie). Nach Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das p-Methyl-phenacyl-bromid in glitzernden Blättchen vom Smp. 48—50°. (Lit. 48—50°.)

2-(o-Xylyl)-1,4-dibrom-acetoin (VI).

6 g Aluminiumchlorid in 150 cm³ absolutem, technischem Xylo und 5 g Dibrom diacetyl werden, wie beim Tolyl-dibrom-acetoin beschrieben, eine Stunde auf 70° erwärmt und wie üblich aufgearbeitet. Die ganz schwach fluoreszierende, orange-rote Xyollösung wird mit Calciumsulfat und Natriumhydrogencarbonat getrocknet, und das Xylo bei 20 mm auf dem Wasserbad möglichst vollständig abdestilliert. Das zurückbleibende rote Öl kristallisiert nach Abkühlen und Anreiben; Versetzen mit 5 cm³ Petroläther vervollständigt die Krystallisation. Die gelbe Substanz wird abfiltriert und nach Waschen mit 20 cm³ Petroläther rein weiss erhalten. Die erhaltenen 5 g Acetoin entsprechen einer Aus beute von 70% der Theorie. 1 g kann aus 45 cm³ Petroläther oder aus 1,5 cm³ Benzol und 20 cm³ Petroläther umkristallisiert werden; farblose Nadeln vom Smp. 85—87°.

4,210; 4,421 mg Subst. gaben 6,636; 6,660 mg CO₂ und 1,53; 1,62 mg H₂O

4,110 mg Subst. verbrauchen 3,39 cm³ AgNO₃ (f. 0,555)



Oxydativer Abbau. 0,5 g 2-(o-Xylyl)-1,4-dibrom-acetoin (VI) werden in 3 cm³ Eisessig warm gelöst und mit 1 cm³ einer 25-proz. Chromtrioxydlösung vermischt. Beim Versetzen der erkalteten Oxydationslösung mit 10 cm³ Wasser wird ein Öl ausgefällt, das bei längerem Stehen und Reiben kristallin wird. Die erhaltenen 0,3 g (94% der Theorie) werden in Alkohol gelöst und krystallisieren daraus in farblosen, opaleszierenden Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt nach mehrmaligem Umkristallisieren konstant bei 65°. (Lit. 3,4-Dimethyl-phenacyl-bromid, Smp. 62° (korrig.), schwach bräunliche Nadeln aus Ligroin¹)).

3,4-Dimethyl-phenacyl-pyridinium-bromid. 0,5 g des Phenacylbromids werden in 0,5 g Pyridin gelöst. Beim Reiben kristallisiert das Salz unter Wärmeentwicklung aus. Nach mehrmaligem Waschen mit absolutem Äther und Umkristallisieren aus absolutem Alkohol erhält man die Substanz in farblosen, kurzen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Smp. 232° (Rotfärbung).

5,920 mg Subst. gaben 0,262 cm³ N₂ (17°, 738 mm)

C₁₅H₁₄ONBr Ber. N 4,58 Gef. N 4,96%

Oxydation zu 3,4-Dimethyl-benzoësäure. Der Abbau des Pyridiniumsalzes erfolgte nach Kröhnke².

0,25 g 3,4-Dimethyl-phenacyl-pyridinium-bromid werden in 20 cm³ Wasser und 6 cm³ Alkohol gelöst und 1 cm³ 10-n. NaOH zugefügt, wobei sich die Lösung gelb färbt. Sie wird auf dem Wasserbad während 10 Minuten erwärmt, von einem geringen flockigen Niederschlag abfiltriert und erkalten gelassen. Beim Zufügen von 1 cm³ 10-n. Salzsäure fällt die 3,4-Dimethyl-benzoësäure aus; 0,12 g (86% der Theorie). Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert zeigt sie den Smp. 161—163°. Die Mischprobe mit authentischer 3,4-Dimethyl-benzoësäure³) ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

¹⁾ Jacobs, Heidelberger, J. Biol. Chem. **21**, 457 (1915).

²⁾ B. **66**, 604 (1933).

³⁾ H. Frey, M. Horowitz, J. pr. [2] **43**, 122 (1891), Darstellung aus o-Xylo, Eisessig, Zinkchlorid und Phosphoroxychlorid. Smp. 163°.

Tetrabrom-diacetyl.

10 g Diacetyl werden auf Grund von Angaben von *H.F.Keller*¹⁾ in 50 cm³ Chloroform auf dem Wasserbad, unter Feuchtigkeitsausschluss, zum Sieden erhitzt. Innert einer Stunde tropft man 80 g (4,1 Mol) mit Schwefelsäure getrocknetes Brom zu. Dann wird 72 Stunden weiter zum gelinden Sieden erhitzt²⁾. Das Chloroform wird im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende orangefarbene Öl wird an der Luft beim Stehen zum grössten Teil krystallin.

2,3-Di-(ω -dibrommethyl)-chinoxalin.

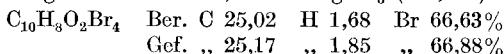
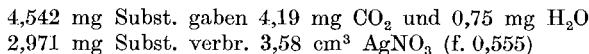
0,5 g Tetrabrom-diacetyl und 0,3 g o-Phenyldiamin werden in Alkohol kalt gelöst und zusammengegossen. Beim Anreihen krystallisiert das Chinoxalin orangefarbig aus; 0,6 g, Ausbeute 100% der Theorie. Aus Alkohol kleine farblose Nadeln vom Smp. 224° (unter Schwarzfärbung). (Lit. Smp. 234° (korrig.)³⁾.)



2-Phenyl-1,1,4,4-tetrabrom-acetoin (VII).

5 g Tetrabrom-diacetyl werden in 150 cm³ absolutem Benzol gelöst und unter Röhren auf 3,5 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid (2 Mol) gegossen. Man stellt in ein Wasserbad von 30° ein und erhitzt innert einer halben Stunde auf 60°, worauf man noch eine Stunde bei dieser Temperatur hält. Nach Erkalten wird die Lösung in 150 cm³ Eiswasser und 5 cm³ konz. Salzsäure eingeführt. Die orange-gelbe nicht fluoreszierende Benzollösung wird mit Natriumsulfat und Natriumhydrogencarbonat getrocknet. Nach Abdestillieren des Benzols im Vakuum bleibt ein orangefarbiges Öl, das beim Anreihen fest wird. Die Krystallisation wird durch Zufügen von 5 cm³ Petroläther vervollständigt. Nach Waschen mit 10 cm³ Petroläther erhält man 3 g farblose, krümelige Substanz (51% der Theorie).

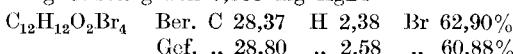
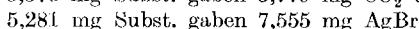
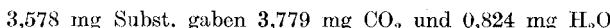
0,5 g werden in 35 cm³ Petroläther umkrystallisiert, oder in 1 cm³ Benzol gelöst und mit 10 cm³ Petroläther überschichtet. Es werden farblose, derbe Nadeln vom Smp. 114—116° erhalten.



Ein Parallelversuch mit Toluol ergab nur eine schwarz-rote Schmiere.

2-(o-Xylyl)-1,1,4,4-tetrabrom-acetoin (VIII).

2,5 g Tetrabrom-diacetyl in 70 cm³ Xylool und 3 g Aluminiumchlorid wurden wie oben beschrieben umgesetzt. Nach Zersetzen ist die Benzollösung undurchsichtig braun, stark grün fluoreszierend. Das Xylool wird im Vakuum bei 12 mm abdestilliert, und es bleibt eine schwarze Schmiere, aus der nach 2-tägigem Stehen durch vorsichtiges Verreiben mit Petroläther 1 g graue Substanz isoliert werden kann. Zum Umkrystallisieren wird die Substanz in Benzol gelöst, vom Ungleisten abfiltriert und mit Petroläther überschichtet. Bei längerem Stehen werden farblose kleine Prismen erhalten, die bei 101—103° schmelzen.



¹⁾ B. 23, 35 (1890).

²⁾ Längeres Erhitzen verschlechtert die Ausbeute.

³⁾ *Bennet, Willis, Soc. 1928, 1960; Henderson, Soc. 1929, 466.*

Hexabrom-diacetyl.

Die Darstellung erfolgte nach *C. L. Jackson* und *R. Adams*¹⁾. Die Bromierung von Brenzcatechin²⁾ nahmen wir in Chloroformlösung vor, um die Reaktion zu mildern. Die Oxydation zum Tetrabrom-o-chinon verlief wie in der Literatur³⁾ beschrieben. Dagegen erhält man nach der alkalischen Spaltung und der Nachbromierung die in der Literatur¹⁾ angegebene Ausbeute an rohem Hexabrom-diacetyl nur, wenn man das Reaktionsgemisch wenigstens 3 Stunden stehen lässt.

Dipropionyl.

Propioin. Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von Org. Synth.⁴⁾ durch Kondensation von Propionsäure-äthylester mit Natrium in siedendem absolutem Äther. Ausbeuten (60—65%) und Daten (Sdp. 12 mm 63°) fanden wir wie angegeben.

Die Oxydation von Propioin zu Dipropionyl wurde nach 2 Methoden ausgeführt. Die sinngemässen Übertragung der von *P. Ruggli* und *P. Zeller*⁵⁾ angewandten Methode mit Kupfer(II)-acetat in 70-proz. Essigsäure ergab eine Ausbeute von 70%. Wegen Mangel an Äther und Kupferacetat haben wir eine Oxydationsmethode mit Eisen(III)-chlorid ausgearbeitet, die schon von *H. v. Risseghehn*⁶⁾ angewandt wurde, und mit welcher wir Ausbeuten von ca. 60% der Theorie erzielten.

Oxydation mit Kupfer(II)-acetat. 11 g Propioin werden mit 36 g Kupfer(II)-acetat versetzt und in einem 500er Kolben mit 250 cm³ 70-proz. Essigsäure übergossen. Beim Erwärmen unter Rückfluss beginnt die Abscheidung von roten Kupfer(I)-oxyd, wobei die Farbe der Lösung von gelb nach grün umschlägt. Sie wird 10 Minuten im Sieden erhalten und nach Erkalten mit 250 cm³ Wasser versetzt. Dann wird portionenweise ausgeäthert, die vereinigten Anteile zuerst mit Sodalösung, dann noch mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen, und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird durch eine Widmer-Kolonne abdestilliert, und das zurückbleibende, gelbe Öl im Vakuum rektifiziert. Sdp. 10 mm 32—35°, 7,5 g (70% der Theorie) eines gelben, unangenehm riechenden Öles. (Lit. Sdp. 10 mm 32°⁷⁾.)

Oxydation mit Eisen(III)-chlorid.

a) 30 g Propioin werden in 100 cm³ Wasser und 50 cm³ Äther gelöst und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Unter starkem mechanischem Rühren wird innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 100 g Eisen(III)-chlorid (ca. 2 $\frac{1}{4}$ Mol) in 150 cm³ Wasser regelmässig zugetropft. Dann fügt man noch 50 cm³ Äther zu und erhält weitere 2 Stunden im Sieden. Nach Erkalten wird die Ätherschicht abgetrennt, und die Lösung ausgeäthert. Die vereinigten Auszüge werden mit Natriumsulfat getrocknet, und durch eine Widmer-Kolonne destilliert. Das zurückbleibende gelbe Dipropionyl geht bei 10 mm bei 32—35° über. Die erhaltenen 18 g entsprechen einer Ausbeute von 62% der Theorie.

b) In wässriger Suspension ist die Oxydation einfacher, gibt aber schlechtere Ausbeuten.

30 g Propioin werden in einer Lösung von 100 g Eisen(III)-chlorid in 250 cm³ Wasser, das mit Äther gesättigt wurde, eingetragen und 12 Stunden geschüttelt. Das Dipropionyl wird mit Wasserdampf abdestilliert. Aufarbeiten wie oben. Sdp. 12 mm 35—39°, 16 g (55% der Theorie).

Dipropionyl-diphenylosazon. Dipropionyl und Diphenylhydrazin werden im Molekularverhältnis 1:2 zusammengegossen und über Nacht stehen gelassen. Beim

¹⁾ Am. Soc. **37**, 2527 (1915).

²⁾ *Hasiawetz*, A. **142**, 251 (1867).

³⁾ *Jackson, Flint*, Am. **39**, 83 (1908).

⁴⁾ Org. Synth. **13**, 24.

⁵⁾ *Helv.* **28**, 745 (1945).

⁶⁾ Bl. Soc. chim. Belg. **47**, 194 (1938).

⁷⁾ *M. Uriot*, Ann. chim. [11] **1**, 5 (1934).

Anreiben mit Methanol krystallisiert das Osazon in gelben Krystallen, die aus Essigester umkrystallisiert den Smp. 180—182° zeigen.

4,671 mg Subst. gaben 0,502 cm³ N₂ (15°, 745 mm)
 $C_{30}H_{30}N_4$ Ber. N 12,54 Gef. N 12,49%

Dipropionyl-benzyl-phenyl-osazon. Dipropionyl und Benzyl-phenyl-hydrazin werden im Molekularverhältnis 1 : 2 zusammengegeben. Die Lösung wird langsam zähflüssig, und nach 3 Wochen Stehen kann durch Anreiben mit Methanol Krystallisation erzielt werden. Aus Alkohol erhält man das Osazon in feinen gelben Nadeln vom Smp. 85—87°.

2,871 mg Subst. gaben 0,288 cm³ N₂ (15°, 745 mm)
 $C_{32}H_{34}N_4$ Ber. N 11,81 Gef. N 11,85%

α, α' -Dibrom-dipropionyl.

Unter Belichtung werden 20 g Dipropionyl in 50 cm³ Chloroform auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und innert einer Stunde 60 g (2 Mol) gut mit Schwefelsäure getrocknetes Brom zugetropft. Anfangs tritt sofortige Entfärbung ein. Mit der Zeit wird die Lösung hellgrün, gegen Ende blau, und zuletzt undurchsichtig braun. Die Bromwasserstoffentwicklung ist sehr lebhaft und erfolgt stossweise beim Tropfeneinfall. Nach beendetem Zutropfen wird das Erwärmen unter häufigem Schütteln noch eine Stunde fortgesetzt. Das ganze Reaktionsgemisch wird im Vakuum destilliert. Der Teil, der bei 10 mm zwischen 95—105° übergeht, wird in 3 Fraktionen aufgefangen, aus denen beim Abkühlen auf —20° das Dibrom-dipropionyl in gelben Blättern auskrystallisiert. Aus den 32 g Gesamtdestillat erhält man 15 g Krystalle, was einer Ausbeute von 31% der Theorie entspricht.

Das Dibrom-dipropionyl weist einen Sdp. bei 10 mm von 100—103° auf, und destilliert unzersetzt mit gelbem Dampf. Es ist in den meisten Lösungsmitteln gut löslich. 7,5 g krystallisieren aus 5 cm³ Ligroin in grossen triklinen Tafeln vom Smp. 54—55°.

7,718 mg Subst. gaben 10,530 mg AgBr
 $C_6H_8O_2Br_2$ Ber. Br 58,77 Gef. Br 58,12%

2,3-Di-(α -bromäthyl)-chinoxalin. 0,5 g Dibrom-dipropionyl und 0,4 g o-Phenyldiamin werden, beide in Alkohol kalt gelöst, zusammengegeben. Beim Anreiben krystallisiert das Chinoxalin aus. Aus Alkohol erhält man es in farblosen Nadeln vom Smp. 110—111°.

4,801 mg Subst. gaben 0,325 cm³ N₂ (15°, 746 mm)
 $C_{12}H_{12}N_2Br_2$ Ber. N 8,14 Gef. N 7,88%

Semicarbazon. 0,5 g Dibrom-dipropionyl, 0,5 g Semicarbazidhydrochlorid und 0,4 g Kaliumacetat werden in verdünntem Alkohol stehen gelassen. Nach einem Tag krystallisiert das Semicarbazon als weisses Pulver aus, wird mit Alkohol und Äther gewaschen und zeigt einen Smp. von 103—105°. Beim Umkrystallisieren zersetzt es sich sofort, beim Aufbewahren innert 3 Wochen.

1,700 mg Subst. gaben 0,178 cm³ N₂ (16°, 746 mm)
 $C_7H_{11}O_2N_3Br_2$ Ber. N 12,75 Gef. N 12,14%

Benzyl-phenyl-osazon. Dibrom-dipropionyl und Benzyl-phenyl-hydrazin werden im Molekularverhältnis 1 : 2 in ganz wenig Alkohol gelöst und bis zum Sieden erhitzt. Beim Stehen scheidet sich eine krystalline Substanz ab, die aus Alkohol in gelblichen Nadeln ausfällt. Smp. 110—112°.

4,401 mg Subst. gaben 0,349 cm³ N₂ (24°, 736 mm)
 $C_{32}H_{32}N_4Br_2$ Ber. N 8,86 Gef. N 8,82%

α, α' -Dijod-dipropionyl. 0,5 g Dibrom-dipropionyl in Aceton werden mit einer 10-proz. Acetonlösung von 0,55 g Natriumjodid versetzt. Das abgeschiedene Natriumbromid wird abfiltriert und die Lösung eindunsten gelassen. Das Dijodid wird aus Methanol umkrystallisiert; gelbe, glänzende Nadeln vom Smp. 79—81°.

7,121 mg Subst. gaben 9,263 mg AgJ
 $C_6H_8O_2J_2$ Ber. J 69,4 Gef. J 70,3%

2,3-Di-(α -bromäthyl)- α , β -naphto-chinoxalin.

0,3 g Dibrom-dipropionyl und 0,2 g 1,2-Naphtylendiamin werden in Alkohol kalt gelöst und zusammengegossen. Die Lösung färbt sich purpurrot und beim Anreiben kry stallisiert das Naphtochinoxalin aus. Es ist in Alkohol schwer, in Essigester leichter löslich. Aus letzterem erhält man es in schwach gelblichen Krystallen vom Smp. 173—174°.

5,271 mg Subst. geben 0,331 cm³ N₂ (17,5°, 730 mm)

C₁₆H₁₄N₂Br₂ Ber. N 7,10 Gef. N 7,09%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

17. Über das Verhalten von α -Halogenketonen bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion

(Carbonylgruppen und arom. Kohlenwasserstoffe, 3. Mitt.¹))

von Paul Ruggli †, Hans Dahn und Jacques Wegmann.

(15. XII. 45.)

In den beiden vorangehenden Mitteilungen¹) konnten wir zeigen, dass α -Diketone der Diacetylreihe unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid 1 Mol eines aromatischen Kohlenwasserstoffes an einer Carbonylgruppe unter Bildung eines Aryl-ketols zu addieren vermögen. Es war von prinzipiellem Interesse, festzustellen, ob bei Monoketonen eine ähnliche Reaktionsweise zu beobachten oder ob der aktivierende Einfluss einer zweiten Carbonylgruppe notwendig ist. Aus der Literatur²) ergibt sich indessen, dass bei einfachen Ketonen wie Aceton, Cyclohexanon, Acetophenon usw. die Kondensation der Carbonylgruppe mit dem reaktionsfähigen Methylen einer zweiten Molekel überwiegt; bei komplizierteren Ketonen muss sich diese Reaktionsweise in zunehmendem Masse durch Verschmierung bemerkbar machen³). Da nun, wie wir zeigten¹), Halogensubstitution in α -Stellung zur Carbonylgruppe die Additionsreaktion zu begünstigen schien, haben wir das spärliche Material über Reaktionen von α -Halogenketonen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid zusammengestellt und durch eigene Versuche ergänzt, um ein einigermassen abgerundetes Bild zu erhalten.

Ausser der Addition und der Selbstkondensation ist bei den α -Halogenketonen vor allem die normale Friedel-Crafts'sche Substitutionsreaktion zu erwarten. Wie die Prüfung ergab, zeigt sich hier kein Fall von Addition an die Carbonylgruppe. Häufiger tritt Friedel-Crafts'sche Reaktion ein, noch häufiger Verharzung. Daher mussten

¹⁾ Helv. **29**, 95, 101 (1946).

²⁾ Vgl. G. Kränlein, Aluminiumchlorid in der org. Synthese, S. 180 (1939).

³⁾ Benzophenon, bei dem keine Kondensation möglich ist, reagiert nicht, wie sich aus seiner Bildung aus Benzoylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid ergibt.