

504. Hugo Bauer: Zur Kenntniss der Kohlenstoffdoppelbindung: Addition von Brom.

[Vorläufige Mittheilung]

(Eingegangen am 9. August 1904.)

Im Laufe meiner auf Veranlassung von Hrn. Prof. Hell ausgeführten Untersuchungen über »aromatische Propenverbindungen« bin ich verschiedentlich zu ungesättigten Verbindungen gelangt, welche die für sie charakteristische Addition von Brom nicht zeigten. Man findet nun in der Literatur zerstreut eine ganze Reihe von Verbindungen, welchen diese Additionsfähigkeit abgeht und die trotzdem als Verbindungen mit Kohlenstoffdoppelbindungen anzusehen sind. Ich habe dieses anomale Verhalten einer eingehenden systematischen Untersuchung unterzogen, deren erste Resultate in dieser Mittheilung berichtet werden.

Unter Addition von Brom an gewisse Verbindungen verstehe ich die directe Anlagerung von Brom bei zerstreutem Tageslicht. In einer Anzahl von Fällen erfolgt die Addition nicht bei zerstreutem Tageslicht, kann aber durch Sonnenlicht oder durch Wärme erzwungen werden. Es lässt sich überhaupt nicht direct sagen, diese Verbindungen addiren und jene nicht, es sind vielmehr Uebergänge vorhanden. Auch ist schon längst bekannt, dass die Geschwindigkeit, mit welcher Brom addirt wird, bei den verschiedenen Verbindungen sehr verschieden ist. Hierüber wird an anderer Stelle berichtet.

In meinen seitherigen Untersuchungen habe ich mich nur auf die Addition von Brom beschränkt, die Addition von Wasserstoff, hauptsächlich an arylirte Aethene, wird zur Zeit von anderer Seite untersucht¹⁾; ich beabsichtige aber auch, die anderen Halogene etc. in dieser Richtung zu untersuchen. Ferner habe ich bei dem hier Mitgetheilten nur die einfache Aethenbindung in den Bereich der Untersuchung gezogen, werde dieselbe aber auch auf die conjugirten Systeme ausdehnen, soweit dies nicht von anderer Seite gethan wird²⁾.

Ueber das verschiedene Verhalten der Kohlenstoffdoppelbindungen sind schon mehrfach Andeutungen gemacht worden. Am allgemeinsten spricht sich Nef³⁾ aus, wenn er sagt, dass die Additionsfähigkeit ungesättiger Verbindungen im wesentlichen abhängig ist von der chemischen Natur und der Masse der an die betreffenden Kohlenstoffe gebundenen Elemente und Radicale und von der Natur des Addenden.

Vorliegende Mittheilung bestätigt nun voll und ganz den Satz, dass die chemische Natur der Elemente und Radicale die Additions-

¹⁾ Klages, diese Berichte 37, 1722 [1904].

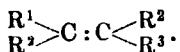
²⁾ Hinrichsen, diese Berichte 37, 1121 [1904].

³⁾ Nef, Ann. d. Chem. 298, 203.

fähigkeit beeinflusst. In wie weit die Masse derselben eine Rolle spielt, kann erst später erörtert werden.

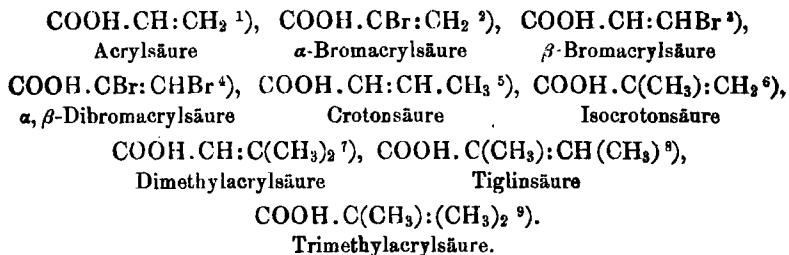
Ich habe vorläufig gefunden, dass die Fähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung, Brom zu addiren, vermindert wird, wenn an den beiden Kohlenstoffatomen eine Anhäufung von COOH- resp. COOR-Gruppen, Phenylresten oder Bromatomen stattgefunden hat, wobei sich diese Letzteren gegenseitig vertreten können. In gewissen Fällen wirken Alkylreste in Verbindung mit obigen Gruppen in ähnlicher Weise.

Als Beispiel diene das System:

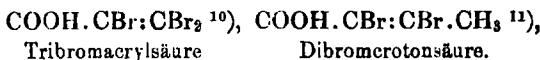


Ist nun in diesem System ein R = COOH, so erfolgt Addition von Brom solange, als die übrigen R nicht durch Brom oder Brom neben Methyl ersetzt sind. Methyl ohne Brom hat keine Wirkung.

Es addiren also:



Es addiren dagegen nicht:



Sind in dem erwähnten System zwei R = COOH, so treten natürlich die zwei möglichen Formen auf: entweder vertheilen sich beide COOH-Gruppen auf die zwei Kohlenstoffatome, oder sie befinden sich

¹⁾ Caspary und Tollens, Ann. d. Chem. 167, 256.

²⁾ Tollens, Ann. d. Chem. 171, 341.

³⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 193, 56.

⁴⁾ Mauthner, Monatsh. für Chem. 2, 104, addirt erst in der Wärme.

⁵⁾ Körner, Ann. d. Chem. 137, 254.

⁶⁾ Kolbe, Zeitschr. für prakt. Chem. [2] 25, 373.

⁷⁾ Ariff, Ann. d. Chem. 280, 259.

⁸⁾ Wislicenus, Ann. d. Chem. 272, 9.

⁹⁾ Perkin, Soc. chem. 69, 1480.

¹⁰⁾ Mauthner und Suida, Monatsh. für Chem. 2, 110.

¹¹⁾ Pinner, diese Berichte 14, 1081 [1881].

an einem und demselben. Im ersten Falle hat man Verbindungen vom Typus der Fumarsäure oder Maleinsäure, in letzterem Falle Derivate der Methylenmaleinsäure.

Bei den Abkömmlingen der Fumarsäure und Maleinsäure erfolgt solange Addition, als die beiden übrigen R nicht gleich Br oder CH_3 sind. Sie unterscheiden sich also wesentlich von den einbasischen Säuren, indem bei ihnen zwei Methylreste im Verein mit zwei COOH-Gruppen die Addition verhindern.

Es addiren also:

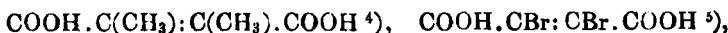


Maleins- resp. Fumar-Säure Methylfumarsäure

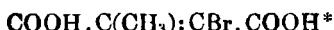


Brommaleinsäure.

Es addiren nicht:

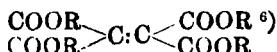


Dimethylfumarsäure Dibromfumarsäure



Brommesaconsäure.

Ueber diejenigen Säuren, welche die zwei COOH-Gruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, sowie über die Aethentriacbonsäure und ihre Homologen wird besonders berichtet werden. Dagegen ist in der Literatur bekannt, dass die Aethentetracbonsäure,



kein Brom addirt.

Ist in dem System $\text{R}^1 \text{R}^2 \text{C} \cdot \text{CR}^3 \text{R}^4$ ein $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, so gelangt man zu den Styrolen. Sind die übrigen drei R Methylreste, so erfolgt Addition, wie beim 1-Phenyl-1'-methyl-2-2'-dimethyläthen. Die Untersuchung bei der analogen Tribromverbindung führte wegen der unan-

¹⁾ Kekulé, Ann. d. Chem. Suppl. 1, 131.

²⁾ Fittig, Ann. d. Chem. 304, 151.

³⁾ Petri, Ann. d. Chem. 195, 69; Anschütz, diese Berichte 10, 1886 [1877].

⁴⁾ Fittig, Ann. d. Chem. 304, 171.

⁵⁾ Pum, Monatsh. für Chem. 9, 449.

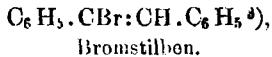
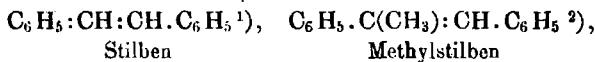
Die mit * bezeichneten Verbindungen sind zum Theil noch garnicht bekannt, zum Theil ist in der Literatur eine Angabe über die Additionsfähigkeit nicht vorhanden. Dieselben wurden nun von mir daraufhin untersucht und, soweit sie noch nicht bekannt waren, hergestellt. Es wird in speciellen Mittheilungen über ihre Synthese und ihr allgemeines Verhalten berichtet werden.

⁶⁾ Conrad und Guthzeit, Ann. d. Chem. 214, 77.

genehmten Harzbildung der höher gebromten Styrole bis jetzt zu keinem positiven Resultate.

Sind zwei $R = C_6H_5$, so hat man es bei symmetrischer Vertheilung mit Derivaten des Stilbens zu thun. Sind die zwei anderen $R =$ Brom, so erfolgt hier keine Addition. Ein Dimethylstilben ist bis jetzt noch nicht bekannt.

Es addiren also:

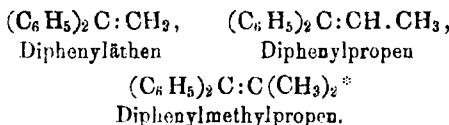


Es addiert nicht:

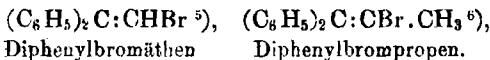


Bei den unsymmetrischen diphenylirten Aethenen tritt die stärkere Wirkung der zwei Phenylreste, wenn sie an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, auffallend hervor. Sind zwei $R = H$ oder $= \text{Alkyl}$, so erfolgt Addition, das Additionsproduct spaltet aber HBr ab; es entsteht ein gebromtes Aethen, welches nicht mehr addirt. Es genügt, also zur Verhinderung der Bromaddition, dass eines der übrigen zwei $R = \text{Brom}$ ist, das andere kann $= H$ oder $= \text{Alkyl}$ sein.

Es addiren also:



Es addiren nicht:



Triphenylirte Aethene sind zur Zeit noch nicht bekannt, es wird aber von anderer Seite an ihrer Herstellung gearbeitet, weshalb ich diese Gruppe nicht hier hereinziehen kann. Dagegen ist das Tetraphenyläthen⁷⁾ schon seit langem bekannt, und ebenso auch, dass es mit Brom kein Additionsproduct, sondern direct ein Tetrabromsubstitutionsproduct liefert.

¹⁾ Limpricht und Schwanert, Ann. d. Chem. 145, 386.

²⁾ Hell u. Klages, diese Berichte 37, 458, 1448 [1904].

³⁾ Limpicht und Schwanert, Ann. d. Chem. 145, 341.

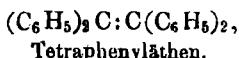
⁴⁾ Liebermann, diese Berichte 12, 1974 [1879].

⁵⁾ Hepp, diese Berichte 7, 1411 [1874].

⁶⁾ Hell und Bauer, diese Berichte 37, 230 [1904].

⁹ Biltz, Ann. d. Chem. 296, 230.

Es addirt also nicht:



Die Frage zu discutiren, in welcher Weise man sich nun diese Erscheinung erklären soll, ob auf Grund sogen. sterischer Hinderungen oder durch Annahme von dreiwerthigem Kohlenstoff¹⁾), dürfte noch zu früh sein; es wären hierzu erst noch die weiteren experimentellen Untersuchungen abzuwarten. Jedenfalls aber darf man auf die An- oder Abwesenheit von Kohlenstoffdoppelbindungen nicht ohne weiteres auf Grund der vorhandenen oder fehlenden Additionsfähigkeit von Brom schliessen.

Stuttgart, August 1904.

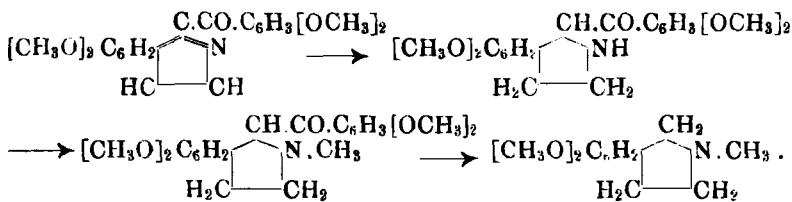
Laboratorium f. allgem. Chemie der königl. Techn. Hochschule.

505. Martin Freund und Heinrich Beck: Beitrag zur Kenntniss des Papaverins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 27. Juli 1904.)

Vom Papaveraldin ausgehend, hofften wir, durch Reduction, Methylierung und darauffolgende Spaltung zu einem dem Hydrohydrastinin resp. Hydrocotarnin analogen Producte zu gelangen:



Es hat sich aber ergeben, dass das Papaveraldin bei elektrolytischer Reduction unter Eliminirung des Ketosauerstoffes in eine secundäre Base übergeht, deren Analyse zur Formel $C_{20}H_{25}NO_4$ führte.

Dies ist die Zusammensetzung des Tetrahydropapaverins, von welchem jedoch unsere Base durchaus verschieden ist. Es scheint demnach Isomerie vorzuliegen, doch lässt sich auf Grund der Goldschmidt'schen Papaverin-formel die Möglichkeit einer solchen nicht ersehen. Es wäre auch möglich, dass zunächst zwei Moleküle des

¹⁾ Walden, diese Berichte 35, 2027 (1903).