

**21. Arthur Michael und Erwin Scharf:
Über den Mechanismus der Einwirkung von Brom auf Fett-
säurechloride.**

(Eingegangen am 6. Januar 1913.)

Nach Lapworth¹⁾ geht die Bildung der aliphatischen α -Halogen-Carbonyl-Derivate nicht durch direkte Substitution von Wasserstoff, sondern durch Addition des Halogens an die zunächst entstehende Enolform des Körpers und darauffolgende Abspaltung von Halogenwasserstoff vor sich. Diese Ansicht wird auch von O. Aschan²⁾ geteilt, welcher die Chlorwasserstoff-Bildung bei der Einwirkung von Brom auf Fettsäurechloride als den entscheidenden Beweis eines solchen Verlaufes der Hell-Volhardschen Reaktion und zugleich als Erklärung der ausschließlichen Bildung von α -Derivaten bei diesem Vorgang ansieht. In Betreff des letzteren liegen Beobachtungen von Michael und Garner³⁾ über die Einwirkung von Chlor auf Fettsäurechloride vor, die gegen eine solche Interpretation sprechen; z. B. entstehen aus Chlor und Propionylchlorid 4 Tle. α -auf etwa 6 Tle. β -Chlorderivat und aus Butyrylchlorid ein Gemisch von α -, β - und γ -Chlor-butyrylchlorid im Verhältnis von 20 zu 60 zu 20 %. Demnach müßte man mit Chlor als Reagens neben einer Addition an die Enolform des Chlorids eine direkte Substitution von Wasserstoff annehmen. Auch mit Brom als Reagens ist bei den Acylchloriden die Markownikoffsche Regel der Bildung von α -Derivaten keineswegs streng gültig, denn aus Brom und Butyrylchlorid erhielten Michael und Garner⁴⁾ neben α -Derivat 10—15 % vom β -Derivat; gleichzeitig beobachteten sie die Bildung eines lockeren Additionsproduktes von Brom mit einem Körper, welcher Chlor nur in sehr geringem Verhältnisse zu Brom enthielt.

Aschan hebt in seiner letzten Mitteilung⁵⁾ hervor, daß Chlor an Kohlenstoff gebundenes Brom verdrängen kann, die Substitution in entgegengesetzter Richtung aber nicht vor sich geht. Abgesehen davon, ob der Vorgang in letzterer Weise bei den Acylchloriden, wo Chlor an ein stark negatives Radikal gebunden ist, wirklich ausgeschlossen ist, liegt noch die Möglichkeit vor, daß das Acylchlorid sich mit dem bei der Reaktion freiwerdenden Bromwasserstoff umsetzt⁶⁾.

¹⁾ Soc. 85, 30 [1904]; vergl. auch K. H. Meyer, A. 380, 235 [1911].

²⁾ A. 387, 10 [1912]; B. 45, 1913 [1912]. ³⁾ B. 34, 4046 [1901].

⁴⁾ B. 34, 4057 [1901]. ⁵⁾ B. 45, 1914 [1912].

⁶⁾ Unsere Versuche waren schon ausgeführt, als wir Heft 13 dieser Berichte erhielten, worin auch K. H. Meyer (S. 2869) auf die Möglichkeit dieser Erklärung der Salzsäure-Bildung hinwies.

Um diese Ansicht zu prüfen, wurde bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtes Butyrylchlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, wobei es sich ergab, daß eine weitgehende Umsetzung in Butyrylbromid und Salzsäure stattfindet. Demnach ist es also sehr wahrscheinlich, daß die Bildung von Salzsäure bei der Einwirkung von Brom auf Acylchloride nicht durch Zerfall eines zunächst aus der Enolform des Chlorids entstehenden Brom-Additionsproduktes, sondern durch direkte Umsetzung des Chlorids mit dem bei der Reaktion entstehendem Bromwasserstoff erfolgt.

Michael und Garner¹⁾ haben bei ihren Versuchen über die Einwirkung von Brom auf Butyrylchlorid im Sonnenlicht das Einwirkungsprodukt einer fraktionierten Destillation unterworfen und gewannen nach der Umsetzung des höher siedenden Anteils mit Alkohol ein neutrales Produkt, welches den Sdp. (184—186 $^{\circ}$) des β -Brombuttersäure-äthylesters zeigte. Da die Bildung des β -Derivates damals nicht durch weitere Versuche gestützt wurde, haben wir diesen Versuch wiederholt. Die beim Öffnen des Rohres entweichenden Gase bestanden aus Chlor- und Bromwasserstoff in nahezu gleichem Verhältnis. Der flüssige Inhalt des Rohres wurde in den Äthylester übergeführt und lieferte der Hauptmenge nach eine bei 178.4—179.2 $^{\circ}$ siedende Fraktion, die nach längerem Kochen mit Baryhydrat, Ansäuern und Übertreiben mit Dampf soviel Crotonsäure gab, als 12.06 % β -Ester entspricht. Die nächst höhere, bei 179.2—180.6 $^{\circ}$ siedende Fraktion lieferte bei der gleichen Behandlung 17.32 %, die folgende, die zwischen 180.6 $^{\circ}$ und 186 $^{\circ}$ siedete, 25.15 %. Da Michael und Graves²⁾ gezeigt haben, daß aus dem reinen α -Brombuttersäureester bei dieser Behandlung Crotonsäure in weit geringerem Verhältnis entsteht, so liegt in diesen Resultaten eine weitere Stütze für die Entstehung des β -Bromderivates bei der Einwirkung von Brom auf Butyrylchlorid vor. Es darf nach diesen Resultaten daher als sicher angenommen werden, daß bei der Einwirkung von Brom auf Butyrylchlorid neben dem α -Derivat auch das β -Derivat entsteht, wenn auch in weit geringerer Menge.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Butyrylchlorid.

Das bei 102—102.5 $^{\circ}$ siedende Butyrylchlorid wurde im Eis-Kochsalz-Gemisch abgekühlt und nach dem Sättigen mit scharf getrocknetem Bromwasserstoff im zugeschmolzenen Rohr 12 Stdn. auf 100° erhitzt, nachdem es zuvor 2 Tage lang im zerstreuten Tageslicht gestanden

¹⁾ B. 84, 4057 [1901].

²⁾ B. 84, 4042 [1901].

hatte. Die beim Öffnen des Rohres entweichenden Gase wurden in Wasser aufgefangen; der daraus nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Fällung mit Silbernitrat erhaltene Niederschlag enthielt 66.4 % Chlor auf 33.6 % Brom.

Der flüssige Inhalt des Rohres gab bei der fraktionierten Destillation zwei, bei 122–126° resp. 126–131°¹⁾ siedende Teile in annähernd gleicher Menge. Sie wurden durch Wasser zersetzt, mit Silbernitrat gefällt, und das Verhältnis von Chlor zu Brom im Niederschlag durch Überführen in Chlorid bestimmt.

Fraktion J 122–126°.

Fraktion II 126–131°.

50.9 Cl : 49.1 Br.

3.6 Cl; 96.4 Br.

Es hat sich also das Butyrylchlorid weitgehend zum Bromid umgesetzt.

Einwirkung von Brom auf Butyrylchlorid.

47.5 g Butyrylchlorid wurden mit Brom²⁾ in eine Würtzsche Birne eingeschlossen und ans Sonnenlicht gestellt. Der Inhalt war nach etwa zwei Wochen nur noch schwach gelb gefärbt und wurde dann bis zur Untersuchung etwa einen Monat lang im gedämpften Tageslicht aufbewahrt. Ein Teil der wässrigen Lösung der Gase wurde mit Salpetersäure und mit Silbernitrat gefällt und durch Überführen des Niederschlags in das Chlorid das Verhältnis von Cl:Br bestimmt.

$$\text{Cl : Br} = 48.6 : 51.4 \text{ \%}$$

Der flüssige Teil des Inhaltes wurde durch Eintröpfeln von abs. Alkohol in die abgekühlte Flüssigkeit in den Äthylester übergeführt und einer fraktionierten Destillation unterworfen (bei 760.8 mm Druck). Die zuerst übergehende Fraktion enthielt Äthylbromid, das sich aus dem zugefügten Alkohol und dem in der Flüssigkeit gelösten Bromwasserstoff gebildet hatte.

I. unter 150°	24	g	IV. $179.2-180.6^\circ$	2.5	g
II. $150-175^\circ$	4.5	»	V. $180.6-186^\circ$	3	»
III. $178.4-179.2^\circ$	27	»	VI. Kolbenrückstand	ca. 1 g ²⁾	

0.1209 g von Fraktion V gab nach Carius 0.1149 g AgBr.

$C_6H_{11}O_2Br$. Ber. Br 40.99. Gef. Br 40.44.

Zum Beweis der Bildung von β -Brom-buttersäureester wurden Proben der Fraktionen III, IV und V nach den Angaben von Michael und Graves⁴⁾ mit Barythydurat zersetzt.

¹⁾ Butyrylbromid siedet bei 128°; da bei diesem Versuch der Inhalt des Fraktionierkolbens möglichst weit überdestilliert wurde, fand eine geringe Überhitzung statt.

2) Es wurde irrtümlicherweise nur ein Atom Brom angewandt statt der theoretischen Menge von zwei.

3) Vielleicht bestand dieser hochsiedende Rückstand zum Teil aus dem
-Derivat, das bei 197° siedet.

⁴⁾ B. 34, 4042 [1901].

Von Fraktion III, die ihrem Siedepunkt nach hauptsächlich α -Ester ist, gaben 4.6685 g Sbst. 0.3034 g Calcium-crotonat, was einem Gehalt von 12.06 % β -Ester entspricht. Das Crotonat wurde, um seine Reinheit zu prüfen, durch Glühen vor dem Gebläse in Kalk verwandelt. Angewandt 0.3034 g Calciumcrotonat.

Ber. CaO 26.73. Gef. CaO 26.99.

Von Fraktion IV wurden 1.7725 g Sbst. zersetzt, die 0.0444 g gebrannten Kalk lieferten. Dies entspricht 17.32 % β -Ester.

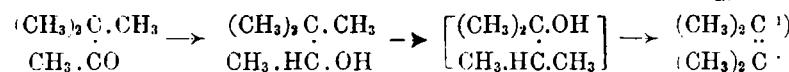
Von Fraktion V lieferten 0.9943 g Sbst. 0.1348 g Crotonat, was einem Gehalt von 24.15 % β -Derivat entspricht.

Harvard University, Mass., U. S. A.

22. Heinrich Biltz und Karl Seydel: Ein neues Beispiel der sogenannten umgekehrten Pinakolin-Umlagerung.

(Eingegangen am 31. Dezember 1912.)

Unter Pinakolin-Umlagerung versteht man bekanntlich den bei α -Glykolen vielfach beobachteten Platzwechsel eines Hydroxyls mit einem Alkyl, das an dem das zweite Hydroxyl tragenden Kohlenstoffatome haftet, wobei unter Wasserabspaltung ein Keton entsteht. Unter dem Einflusse von Reduktionsmitteln hat sich diese Reaktion in einzelnen Fällen insofern umkehren lassen, als das Alkyl dabei wieder an den alten Platz zurückwandert. Solche Fälle sind nicht häufig, z. B.



Entsprechend gibt β Benzpinakolin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$, bei Reduktion mit Phosphor und Jodwasserstoff symmetrisches Tetraphenyläthan, das ersichtlich aus dem zunächst gebildeten Tetraphenyl-äthylen durch Fortgang der Reduktion entstanden ist. Über die Theorie des Vorgangs und über weitere Beispiele soll an anderem Orte gehandelt werden.

An dieser Stelle sei ein neues Beispiel, und zwar aus der Reihe der Glyoxalone gegeben. 4,5-Diphenyl-glyoxalon wird durch Salpetersäure zu 4,5-Diphenyl-glyoxalon-glykol¹⁾ oxydiert, das

¹⁾ Der fettgedruckte Pfeil gibt die Stelle der »Austausch-Umlagerung« an; nicht isolierte Zwischenprodukte sind eingeklammert.

²⁾ H. Biltz, A. 868, 164 [1909].