

1. A. Kronstein: Beitrag zur Kenntnis der Halogen-Substitutions-Reaktion.

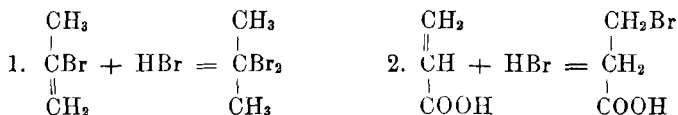
[Aus dem Laboratorium der Elektra-Lack-Werke, Karlsruhe.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1920.)

Zur Gewinnung von Halogen-Substitutionsprodukten stehen drei Wege zur Verfügung: a) doppelter Umtausch, b) Addition, c) Substitution. Jedoch nur die Methode des doppelten Umtausches führt zu einheitlichen Produkten von ganz bestimmter Konstitution. Die Addition bietet diesen Vorteil nur, wenn der Addend aus zwei gleichen Atomen besteht. Sind die Atome des Addenden verschieden, so entstehen auch da Gemische der möglichen Isomeren.

Michael hat mit Hilfe der van t'Hoff'schen Verwandtschaftslehre und auf Grund des experimentellen Materials versucht, Gesetze aufzustellen, nach denen er das Verhältnis der Isomeren voraus zu berechnen sucht. Er setzt einerseits die Natur des Addenden, anderseits die der ungesättigten Verbindung nach ihrer Konstitution in Rechnung.

Er hebt besonders zwei Beispiele hervor: 1. die Addition von Bromwasserstoff an das β -Brom-propylen und 2. die von Halogenwasserstoff an Acrylsäure. Beide Additionen liefern einheitliche Produkte und zwar tritt beim β -Brom-propylen das neue Bromatom an das sekundäre Kohlenstoffatom, während sich bei der Acrylsäure nur die β -halogensubstituierte Propionsäure bildet:



Die Michaelsche Ansicht, daß die Carboxylgruppe das negative Bromatom in die β -Stellung dirigiert, stimmt mit dem experimentellen Befund überein.

Es sind nur wenige substituierende Reaktionen bekannt, die einheitliche Produkte liefern. Dagegen entstehen in den meisten Fällen komplizierte Gemische aller möglichen Isomeren.

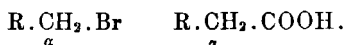
Trotzdem hat man die wenigen Reaktionen, die einheitliche Produkte lieferten, benutzt, um Substitutionsregeln aufzustellen. Gestützt auf die Versuche, die ich im experimentellen Teil mitteilen werde, halte ich die Beurteilung der Substitution auf Grund solcher vereinzelter Regelmäßigkeiten nicht für gerechtfertigt.

Die Hell-Volhard-Zelinskische Halogenierungsmethode von Säuren, die Auwers in zahlreichen Versuchen bestätigt hat, führt bekanntlich immer zu mono- α halogen-substituierten Säuren. Daraus schloß man, daß die Carboxylgruppe bei der Substitution das Halogen in die α -Stelle dirigiert. Dieses Ergebnis steht im direkten Widerspruch mit der Addition von Halogenwasserstoff an Acrylsäure, wo das Halogen ausschließlich in die β -Stelle zu stehen kommt.

Michael hebt hervor, daß im Sonnenlicht die Substitution der Säuren sowohl in α - als in β Stelle erfolgt. Bei der Buttersäure entstehen sogar 60 % β - und nur je 20 % α - und γ -halogen-substituierte Säuren.

Daraus ergibt sich, daß bei der Hell-Volhard-Zelinskischen Reaktion der Phosphor die Hauptursache ist, daß nur die α -halogen-substituierte Säure entsteht und nicht wie bei der Acrylsäure-Reihe und den Michaelschen direkten Substitutionen die zu erwartende β -Halogensäure.

Dessen ungeachtet hat man die Resultate der Hell-Volhard-Zelinskischen Reaktion auch auf die halogen-substituierten, aliphatischen Kohlenwasserstoffe zu übertragen versucht, indem man das Halogen als negatives Element dem Carboxyl gleichstellte:



Daraus ergab sich die Regel, daß halogen-substituierte Kohlenwasserstoffe bei weiterer Halogenierung zuerst an demselben Kohlenstoff substituiert werden, an dem sich schon ein Halogenatom befindet.

Diese Annahme fand Bestätigung durch Regnault¹⁾, Städel²⁾ und Denzel³⁾, nach denen Äthylchlorid durch Chlor nur zu Äthylidenchlorid substituiert wird.

Diese Regel, welche 30 Jahre unwidersprochen galt, ist durch die Arbeiten von Kronstein⁴⁾, Viktor Meyer und seinen Schülern⁵⁾ in ihrer Richtigkeit stark erschüttert worden.

Beim Arbeiten mit Eisen als Überträger liefern die Halogen-Substitutionsprodukte bei der Weiterhalogenierung keine Äthyliden-

¹⁾ A. 33, 310.

²⁾ A. 195, 80.

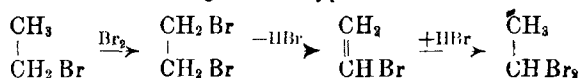
³⁾ A. 195, 204.

⁴⁾ B. 24, 4245, 4247 [1891]; J. pr. [2] 46, 161; B. 25, 3304 [1892]; 26, 1257, 2432 [1893].

⁵⁾ B. 24, 4249 [1891].

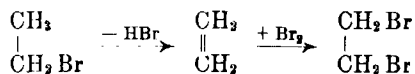
Verbindungen, sondern reine Äthylen-Substitutionsprodukte. Dasselbe Bromäthyl, welches nach Städel ausschließlich Äthylidenbromid liefern sollte, gibt in Gegenwart von Eisen quantitativ Äthylenbromid.

Unter dem ersten Eindruck dieses Befundes neigte V. Meyer zu der Ansicht, daß überhaupt feste Substitutionsregeln nicht existierten. Diesen Standpunkt änderte er jedoch, als die weiteren Versuche einer Halogenierung mit Eisen schon bei Temperaturen zwischen 0° und 80° immer einheitliche Äthylen-Verbindungen ergaben. Da nach seiner Ansicht hier sekundäre Reaktionen ausgeschlossen waren, sprach er sie als reine Substitutionen an und stellte die Regel auf, daß bei weiterer Halogenierung von Halogenalkylen stets Äthylen-Derivate entstehen. Die Wirkung des Eisens sah er für rein katalytisch an. Die Tatsache, daß Städel aus 5 kg Äthylenchlorid nur Äthylidenchlorid erhielt, erklärte Viktor Meyer durch die Annahme sekundärer Reaktionen nach folgendem Typus:



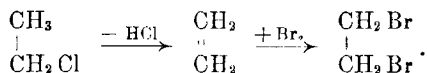
Als Viktor Meyer und Petrenko-Kretschenko¹⁾ aus Äthylchlorid reines Äthylenbromid erhielten, führten sie den Austausch des Chloratoms durch das Bromatom auf die Masseneinwirkung des Broms zurück, indem sie annahmen, daß aus dem Äthylchlorid sich primär das Äthylbromid bildet, welches sekundär in das Äthylenbromid übergeht.

Ich vertrat von Anfang an eine andere Ansicht und erklärte den Mechanismus der Reaktion in folgender Weise: Die Reaktion mit Brom und Eisen hielt ich trotz der einfachen Bedingungen für keine reine Substitution und das Eisen nicht für den eigentlichen Katalysator. Die katalytische Wirkung schrieb ich dem Bromeisen zu, welches sich an der Oberfläche des Eisens bildet. Dieses gebildete Bromeisen leitet die Reaktion dadurch ein, daß es aus dem angewandten Halogenalkyl Halogenwasserstoff abspaltet unter intermediäre Bildung einer Äthylenbindung. Letztere addiert Halogen in bekannter Weise unter Bildung von Halogenalkylen des Äthylentypus:



Diese Auffassung erklärt sämtliche Resultate der Versuche von Viktor Meyer und seinen Schülern, ganz besonders auch den Umstand, daß Äthylchlorid mit Brom ein Äthylenbromid ergibt:

¹⁾ B. 25, 3304 [1892].



Zu dieser Hypothese mußte eine weitere Annahme kommen, als sich durch meine Versuche herausstellte, daß Äthylenbromid, welches bekanntlich durch direkte Substitution bis zum Perbrom-äthan bromiert werden kann, in Gegenwart von Eisen schon kein drittes Bromatom aufnimmt.

Dieses Resultat war auch durch meine Deutung des Vorganges nicht vorauszusehen, da bekanntlich Äthylenbromid durch alkoholisches Kali leicht ein und sogar zwei Bromwasserstoff-Moleküle abspalten kann.

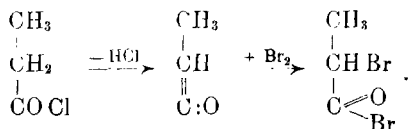
Als auch Tribromhydrin und Tetrabrom-butan sich in Anwesenheit von Eisen nicht weiter bromieren ließen, mußte angenommen werden, daß nur solche Wasserstoffe zur Abspaltung von Halogenwasserstoff sich eignen, die an einem halogenfreien Kohlenstoff stehen. Diese überraschende Erfahrung hat sich bestätigt, als ich versuchte, Brommethyl, welches leicht Bromoform gibt, in Gegenwart von Eisen weiter zu bromieren. Zunächst verschwand das Brom nicht, und das Methylbromid blieb unangegriffen. Wurde jedoch lange auf 80° erhitzt, so trat Verkohlung ein. Auf Grund dieser Tatsachen läßt sich der Mechanismus bei der Reaktion im Zusammenhang folgendermaßen auffassen: Aus Eisen und Halogen bildet sich Halogeneisen, welches imstande ist, aus Halogenalkylen Halogenwasserstoff abzuspalten, wenn der benachbarte Kohlenstoff halogenfrei ist. Enthält das benachbarte Kohlenstoffatom jedoch Halogen, so schützt das Bromeisen vor weiterer Substitution.

So unerwartet an sich auch die Tatsache erscheint, daß eben das Bromeisen, das mit seiner katalytischen Wirkung die Halogenierung eingeleitet hat, dieselbe auch zu begrenzen vermag, entbehrt sie doch nicht eines Analogons in der Literatur. Ich verweise hier auf die Wirkung des Phosphors in der Hell-Volhard-Zelinskischen Reaktion.

Während Fettsäuren sich ohne Phosphor beliebig halogenieren lassen, führt die Halogenierung in Gegenwart von Phosphor nach den Versuchen von Auwers nur zu Mono-Substitutionsprodukten. Die Schutzwirkung des Phosphors bei dem Halogenierungsvorgang ist noch weitgehender als die des Eisens. Während beim Eisen die Halogenierung so lange fortgesetzt werden kann, als halogenfreie Kohlenstoffe vorhanden sind, hört sie beim Phosphor schon mit der Bildung des α -Substitutionsproduktes auf. Diese Ähnlichkeit legt die Annahme

nahe, daß auch die Hell-Volhard-Zelinskische Reaktion nicht zu den Substitutionen gezählt werden darf.

Vielmehr kann mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß das primär gebildete Säurechlorid durch die Wirkung des Phosphors resp. seiner Halogenverbindung zuerst Keten bildet, das durch Addition von Halogen in α -Halogen-säurehalogenid übergeht:



Es scheint auch nicht ausgeschlossen, daß die α -Halogen-säurehalogenide durch Brom und Eisen sich weiter substituieren lassen und so Polyhalogensäuren liefern, bei denen auf jeden Kohlenstoff nur ein Halogen käme. Das wären Substanzen, die zurzeit nur sehr schwer erhältlich sind.

Dahingehende Versuche habe ich neben meinen Arbeiten über die Polymerisation zurzeit wieder aufgenommen und werde in Bälde darüber berichten.

Versuche.

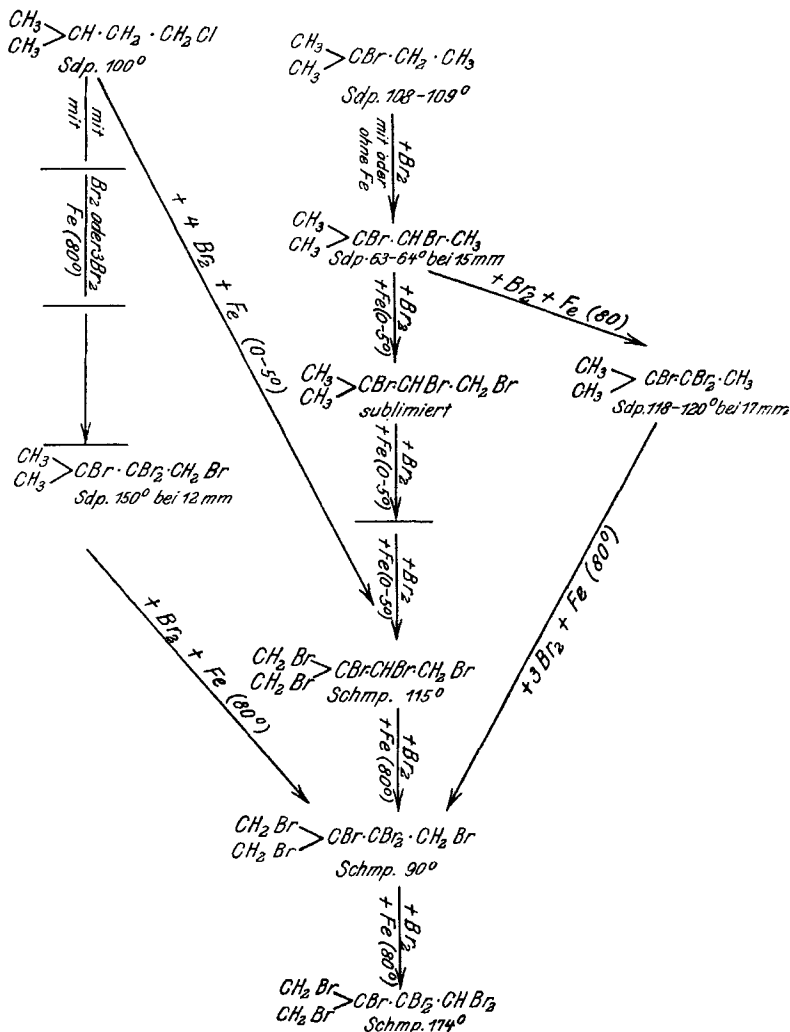
Die Arbeitsmethode der Einwirkung von Brom auf Halogenalkyl in Gegenwart von Eisen.

Bei den ersten Gliedern der Halogenalkyle habe ich in geschlossenen Röhren gearbeitet. Die berechnete Menge Brom und Halogenalkyl wurde in Gegenwart von Eisendraht so lange auf 80° erhitzt, bis Entfärbung eintrat. Bei überschüssigem Brom wurden die Bomben geöffnet, gebildeter HBr abgelassen, neu geschlossen und weiter erhitzt. Dies Verfahren wurde fortgesetzt, bis keine Neubildung von HBr mehr auftrat.

Anomalien ergaben sich bei den Arbeiten mit Halogenalkylen der Isopentan-Gruppe. Hier führte der Versuch bei 80° zu Produkten, bei denen zwei Bromatome an einen Kohlenstoff traten. Wurde der Versuch jedoch bei Temperaturen nicht über 5° ausgeführt, verlief die Halogenierung wie bei der Normalreihe, so daß sich nur Produkte bildeten, bei denen auf je einen Kohlenstoff nur ein Brom zu stehen kam (vgl. Tabelle).

Die Weiterverarbeitung geschah in allen Fällen so, daß das Rohprodukt durch Waschen mit Wasser von Halogenwasserstoff befreit wurde, sodann mit Äther aufgenommen, getrocknet und das ätherfreie Produkt fraktioniert (resp. umkrystallisiert) wurde.

Tabellarische Übersicht
der Bromierung der Halogenalkyle des Isopentans in Gegenwart
von Eisen bei 0–5° und bei 80°.



Meine ersten Versuche auf diesem Gebiet waren darauf gerichtet, Tribromhydrin darzustellen, um eine Vollsynthese des Glycerins zu gewinnen, ohne den Umweg über Chlorjod¹⁾ einschlagen zu müssen.

Nachdem meine Bemühungen hier erfolgreich²⁾ waren, haben schon V. Meyer und seine Schüler³⁾ dies Verfahren auf das Äthylbromid übertragen.

¹⁾ Bl. 20, 96.

²⁾ B. 24, 4245 [1891].

³⁾ B. 24, 4247 [1891].

Darstellung von Tribromhydrin aus Trimethylenbromid

A) Ein Gemisch von Trimethylenbromid mit einem Mol. Brom und Eisen entfärbt sich bei 80° schon nach 20 Min. Das Produkt destilliert zwischen 218—222° konstant bis zum letzten Tropfen. Das Destillat erstarrt in der Kältemischung zu schönen Krystallen. Bei Wiederholung des Versuches konnte die Krystallisation auch ohne Kältemischung durch Einimpfen hervorgerufen werden.

0.6780 g Sbst.: 0.3094 g CO₂, 0.1134 g H₂O. — 0.63225 g Sbst.: 1.282 g AgBr.

CH₂Br.CHBr.CH₂Br. Ber. C 12.72, H 1.77, Br 85.41.

Gef. » 12.25, » 1.87, » 85.56.

B) Aus Propylenbromid. Die molekularen Mengen von Propylenbromid und Brom mit Eisen ergaben ebenfalls das eine Tribromhydrin vom Sdp. 218—222°. Beim Impfen erstarrte das Destillat sofort zu einer Krystallmasse.

0.5125 g Sbst.: 1.03725 g AgBr.

C₃H₅Br₃. Ber. Br 85.41. Gef. Br 85.60.

C) Aus *prim.* und *sek.* Propylbromid. Beide Propylbromide ergaben mit je 2 Mol. Brom als einziges Reaktionsprodukt das bei 218° siedende Tribromhydrin C₃H₅Br₃ aus *prim.* Propylbromid:

0.76875 g Sbst.: 0.359 g CO₂, 0.12075 g H₂O. — 0.2045 g Sbst.: 0.411 g AgBr.

C₃H₅Br₃. Ber. C 12.72, H 1.77, Br 85.41.

Gef. » 12.73, » 1.99, » 85.53.

Darstellung von Tetrabrom-*n*-butan.

Da sowohl das *norm.* wie das *sek.* Butylbromid schwer zugänglich sind, benützte ich als Ausgangsmaterial das *ps*-Butylenbromid, welches nach Favorsky und Debut ein Gemisch von Dimethyläthylenbromid, CH₃.CHBr.CHBr.CH₃, und Äthyläthylenbromid, CH₃.CH₂.CHBr.CH₂Br, darstellt.

Für die Gewinnung des Tetrabrom-butans konnte das von Kahlbaum gelieferte *ps* Butylenbromid direkt benutzt werden.

Das Brom entfärbte sich auch hier sehr rasch, und man erhielt ein flüssiges Produkt, welches im Vakuum nicht konstant siedete.

58 g Rohprodukt ergaben vier Fraktionen:

1. 105—125° = 3 g

3. 158—160° = 4 g

2. 125—140° = 13 g

4. 175—180° = 34 g.

Alle Fraktionen wurden analysiert und alle ergaben annähernd richtigen Bromgehalt von Tetrabrom-butan. Daraus konnte geschlossen werden, daß es sich hier nur um ein Gemisch von isomeren Tetrabrom-butanen handelte.

Veranlaßt durch eine Mitteilung von Grimaux und Cloez¹⁾ versuchte ich, die beiden Hauptfraktionen durch Erhitzen mit Brom umzulagern. Schon der erste Versuch gelang. Das Brom verschwand nicht, und es war auch kein Bromwasserstoff in den Röhren zu bemerken. Nach der Entfernung des Broms ergab der Äther-Auszug direkt einen mit Öl durchtränkten Krystallbrei, und zwar bei beiden Fraktionen 2 und 4. Durch Ligroin konnte das Öl vom festen Körper getrennt werden. In kochendem Ligroin löst sich der feste Körper und erstarrt in schönen weißen Blättern, welche bei 118° schmelzen.

0.238 g Sbst.: 0.976 g CO₂, 0.4528 g H₂O. — 0.1485 g Sbst.: 0.1485 g AgBr.

C₄H₆Br₄. Ber. C 12.83, H 1.61, Br 85.56.

Gef. » 12.39, » 2.00, » 85.95.

Das Produkt entspricht dem durch Henninger²⁾ aus Erythrit gewonnenen Tetrabrom-butan und besitzt demnach die symmetrische Konstitution: CH₂Br.CHBr.CHBr.CH₂Br.

Ein neuer Versuch, nur mit dem Unterschied, daß ein Überschuß von Brom angewandt wurde, ergab direkt ein festes Produkt, welches durch Ligroin in zwei Tetrabrom-butane getrennt werden konnte, von denen das eine bei 118° und das andere bei 39° schmolz.

Dieses Resultat entspricht vollständig den durch Ciamician und Magnah³⁾ durch Addition von Brom an Pyrrolylen (α,γ-Butadien) gewonnenen 2 stereoisomeren Tetrabrom-butanen.

Also auch beim Butan verlief die Substitution so, daß an jedes C-Atom nur 1 Br trat.

Darstellung von Isobutylen-tetrabromid.

In einem Kolben mit Rückflußkühler, in dem sich Eisen und 11 g Isobutylenbromid befanden, wurde durch einen Scheidetrichter tropfenweise 16 g Brom zugegeben. Die Substitution verlief bei gewöhnlicher Temperatur. Nachdem die Bromwasserstoff-Entwicklung aufgehört hatte, wurde noch 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Im Vakuum von 11 mm erhielt man ein einheitliches Produkt, welches zwischen 169—171° übergang und als farbloses, schweres Öl gewonnen wurde.

0.6155 g Sbst.: 0.3040 g CO₂, 0.099 g H₂O.

C₄H₆Br₄. Ber. C 12.83, H 1.61.

Gef. » 12.84, » 1.70.

¹⁾ C. r. 104, 118 und 1440; BL. [2] 48, 31.

²⁾ B. 6, 70 [1873].

³⁾ B. 18, 2079 [1885], 19, 569 [1886], 20, 3061 [1887].

Darstellung von Trimethyl-äthylenbromid,
 $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}.\text{CHBr}.\text{CH}_3$.

tert.-Amylchlorid geht beim Bromieren sowohl in Gegenwart von Eisen wie auch ohne Eisen bei gewöhnlicher Temperatur glatt in Trimethyl-äthylenbromid über. Um den Versuch in Gang zu bringen, ist es notwendig, auf dem Wasserbade kurz anzuwärmen. Das Produkt siedet bei 15 mm zwischen 63–64°.

Zur Identifizierung wurde aus Trimethyl äthylen durch Addition von Brom das Trimethyl-äthylenbromid dargestellt, welches die gleichen Eigenschaften wie das aus dem tertiären Amylchlorid gewonnene zeigte

0.28 g Sbst.: 0.457 g AgBr.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$. Ber. Br 69.56. Gef. Br 69.48.

Darstellung von Tribrom-isopentan.

a) Bei 80°: Wird *tert.*-Amylchlorid mit zwei Mol. Brom in Gegenwart von Eisen bromiert, so tritt die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur sofort ein, wobei sich das Reaktionsprodukt stark erwärmt. Man erhält, nachdem die ätherische Lösung vom Äther befreit ist, ein öliges Produkt, welches eine kleine Menge Krystalle ausscheidet.

Um die Reaktion zu mäßigen, ging ich vom Trimethyl-äthylenbromid aus und bromierte dasselbe mit einem Mol. Brom weiter. Aber auch hier erhitzt sich die Flüssigkeit bis 80°, und das Produkt zeigt die gleiche Eigenschaft wie das Produkt aus dem *tert.* Amylchlorid.

Durch Filtrieren wurde der feste Körper vom Öl getrennt und gesondert weiter verarbeitet. Das Öl wurde im Vakuum bei 17 mm fraktioniert. Man erhält neben unverändertem Dibromid ein bei 119–120° bei 17 mm konstant siedendes Produkt.

Die Analyse ergab, daß es sich hier um ein Tribrom-isopentan handelt, das, wie ich zeigen werde, folgende unsymmetrische Konstitution besitzt: $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}.\text{CBr}_2.\text{CH}_3$.

0.2869 g Sbst.: 0.518 g AgBr.

$\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_3$. Ber. Br 77.67. Gef. Br 77.24.

Der feste Körper, der nur als Nebenprodukt auftrat, wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle verflüchtigten sich bei gewöhnlicher Temperatur, ohne die geringste Spur zu hinterlassen.

0.1475 g Sbst.: 0.2702 g AgBr.

$\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_3$. Ber. Br 77.67. Gef. Br 77.95.

Somit ist der feste Körper ebenfalls ein Tribrom-isopentan und zeigt die Eigenschaften des *symm.* Methyl-2-tribrom-2.3.4-butans,

$(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, welches Bauer¹⁾ durch Addition dargestellt hat.

Dieser Versuch lehrte, daß bei Temperaturen von 80° in der Hauptsache das *unsymm.* Tribrom-isopentan entsteht, während das *symm.* Isomere sich nur ganz wenig bildet.

b) Bei Temperaturen von $0-5^\circ$: Ich habe gefunden, daß, wenn die Bromierung so geleitet wird, daß die Reaktionstemperatur nicht über 5° steigt, die flüssige Modifikation nicht mehr entsteht, sondern sich fast ausschließlich das oben formulierte feste *symm.* Tribrom-isopentan bildet.

Um diese Bedingungen zu erfüllen, muß die Bromierung äußerst langsam geleitet werden, da jeder Tropfen Brom eine starke Erwärmung hervorruft. Um 100 g Trimethyl-äthylenbromid zum *symm.* Tribrom-isopentan zu bromieren, brauchte ich 48 Stdn. Das Rohprodukt bildet eine feste Krystallmasse, die mit wenig Öl durchtränkt ist. Durch Wasserdampf konnte der größte Teil abgetrieben werden. Dabei bleibt eine kleine Menge eines festen Körpers zurück, der sich als Pentabrom-isopentan vom Schmp. 115° erwies. (Vergl. Tabelle.)

Das durch Wasserdampf gewonnene Öl erstarrt bei 0° zu einer festen Masse, die auf abgekühltem Tonteller abgepreßt wird. Das so gewonnene feste Produkt bleibt, nachdem es ölfrei geworden ist, auch bei gewöhnlicher Temperatur fest, zeigt aber die ungemein große Tendenz, sich, ohne zu schmelzen, zu verflüchtigen. Da es die Augen sehr stark reizt, so ist das Arbeiten mit dem *symm.* Tribrom-isopentan sehr erschwert.

0.212 g Sbst.: 0.3868 g AgBr.

$\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_3$. Ber. Br 77.67. Gef. Br 77.65.

Durch den Vergleich seiner Eigenschaften wurde dieser Körper mit den bereits beschriebenen Bauerschen Tribrom-isopentan als identisch nachgewiesen. Man hat es somit in der Hand, das flüssige unsymmetrische und das feste symmetrische Tribrom-isopentan durch Änderung der Arbeitsbedingungen nach Belieben darzustellen.

Die Teller, auf denen das feste Produkt abgepreßt war, wurden mit Äther extrahiert und das gewonnene Öl als das Ausgangsmaterial erkannt. Das Vorkommen des Ausgangsmaterials stimmt mit der Bildung des Pentabrom-isopentans, welches sich bei der Bromierung von Trimethylenbromid mit 1 Mol. Brom bildet, überein.

Darstellung des Pentabrom-isopentans, $(\text{CH}_2\text{Br})_2\text{CBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$.

Versuche, aus dem *symm.* Tribrom-isopentan²⁾ ein *symm.* Tetra-

¹⁾ J. 1861, 664.

²⁾ A. 120, 171.

brom-isopentan darzustellen, gelangen nicht; man erhielt immer das Pentabrom-isopentan neben unveränderten Ausgangsmaterial. Ich bromierte daher das *symm.* Tribrom-isopentan mit 2 Mol. Brom und erhielt einen festen, farblosen Körper, der sich aus Alkohol in meßbaren Krystallen, die zum monoklinen System gehören, ausschied. Er schmilzt bei 115°.

0.4587 g Sbst.: 0.2140 g CO₂, 0.0678 g H₂O. — 0.1744 g Sbst : 0.3502 g AgBr.

C₅H₇Br₅. Ber. C 12.85, H 1.50, Br 86.65.
Gef. » 12.72, » 1.64, » 85.46.

Darstellung von Hexa- und Heptabrom-isopentan, (CH₂Br)₂CBr.CBr₂.CH₂Br und (CH₂Br)₂CBr.CBr₂.CHBr₂.

Ich habe schon im theoretischen Teil hervorgehoben und werde im experimentellen Teil noch beweisen, daß Methylbromid, Äthylbromid, Tribromhydrin, Tetrabrom-butan sich in Gegenwart von Eisen nicht weiter bromieren lassen. Dagegen gelang die weitere Bromierung von Pentabrom-isopentan sowohl mit 1 Mol. (zum Hexabrom-isopentan), wie mit 2 Mol. Brom (zum Heptabrom-isopentan), sobald die Reaktionstemperatur von 5° auf 80° erhöht wurde.

Das Hexabrom-isopentan erhält man als Öl, das schon beim Reiben mit einem Glasstab krystallinisch erstarrt. Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt bildet gelblich-weiße Krystalle vom Schmp. 90°.

0.2220 g Sbst : 0.4596 g AgBr. — 0.1568 g Sbst.: 0.3256 g AgBr.

C₅H₆Br₆. Ber. Br 87.91. Gef. Br 88.33 und 88.11

Heptabrom-isopentan läßt sich aus äquivalenten Mengen des Hexabromids und Brom in Gegenwart von Eisen bei 80° darstellen. Die Bromierung geht auffallend langsam, erst nach 24 Std. war die Reaktion beendet. Der Röhreninhalt stellte ein festes, dunkel gefärbtes Produkt dar, das in kochendem Nitro-benzol aufgenommen wird. Nach dem Filtrieren erhält man beim Erkalten einen schwach gefärbten Körper, der bei 174° schmilzt.

Durch Umkrystallisieren aus Benzol kann man schön ausgebildete Krystalle bekommen, die aber immer schwach gelb gefärbt bleiben.

0.2335 g Sbst.: 0.0800 g CO₂, 0.0146 g H₂O. — 0.1736 g Sbst.: 0.3660 g AgBr.

C₅H₅Br₇. Ber. C 9.60, H 0.80, Br 89.60.
Gef. » 9.34, » 0.69, » 89.71.

Eine Weiterbromierung des Heptabrom-isopentans gelang auch nach noch so langem Erhitzen mit Brom und Eisen nicht mehr.

Einwirkung von Brom auf *prim.*-Isoamylchlorid
(in Gegenwart von Eisen).

a) Bei 80°: Während das *tert.*-Isoamylchlorid sich glatt in Trimethyl-äthylenbromid verwandeln ließ und die Bromierung schon bei gewöhnlicher Temperatur so energisch verlief, daß man kühlen mußte, verhält sich das *prim.*-Isoamylchlorid ganz anders. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt 1 Mol. Brom auf Isoamylchlorid in Gegenwart von Eisen sehr langsam ein. Bei 80° dagegen geht die Reaktion sehr energisch unter Entwicklung von Bromwasserstoff vor sich. Das Rohprodukt war aber nicht, wie bei den anderen Versuchen, ein reines Öl, sondern enthielt viel Harz.

Die Harzbildung läßt sich teilweise dadurch vermeiden, daß die Bromierung statt im geschlossenen Rohr, am Rückflußkühler vorgenommen und das Brom nicht auf einmal, sondern tropfenweise zugegeben wird. Durch Wasserdampf konnte das unveränderte Isoamylchlorid abdestilliert werden. Das nicht flüchtige Produkt ging bei der Fraktionierung im Vakuum von 12 mm als schwach gelbes Öl zwischen 148—150° über. Im Kolben blieb etwas Harz zurück.

0.2848 g Sbst.: 0.5526 g AgBr.

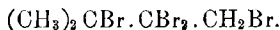
$C_5H_8Br_4$. Ber. Br 82.47. Gef. Br 82.56.

Statt des erwarteten Dibromids ist ein Tetrabromid entstanden, während $\frac{3}{4}$ des Ausgangsmaterials unverändert geblieben ist.

Bei der Bromierung des *tert.*-Isoamylchlorids war, wie gezeigt, kein Tetrabromid zu erhalten, während das *prim.*-Isoamylchlorid als einziges Produkt nun ein Tetrabrom-isopentan lieferte. Es konnte nachgewiesen werden, daß dieses Tetrabrom-isopentan keine symmetrische Konstitution besitzt, sondern zwei Brom an einem Kohlenstoff enthält. Dieser Nachweis wurde dadurch geführt, daß dieses Tetrabromid bei weiterer Bromierung glatt in Hexabrom-isopentan (Schmp. 90°) übergeht, welches sowohl durch Bromierung des *symm.* Pentabrom-isopentans, als auch des *unsymm.* Tribrom isopentans vom Sdp. 118—120° bei 12 mm entstanden war (vergl. Tabelle).

Ein Pentabrom-isopentan aus dem *unsymm.* Tetrabrom-isopentan darzustellen, gelang ebenso wenig, wie die Darstellung des *n*-Tetrabrom-isopentans aus dem Bauerschen Tribromid.

Daraus ergibt sich für dieses Produkt folgende Konstitution:



Einwirkung von Brom auf *prim.*-Isoamylchlorid in
Gegenwart von Eisen

b) bei 0 und 5°. Eine Gegenüberstellung von Reaktionsversuchen bei 0—5° zu solchen bei 80°, wie ich sie bei Trimethyl-äthylen-

bromid gegeben habe, ließ sich hier nicht machen, wenigstens nicht für die Wirkung von 1 Mol. Brom auf Isoamylchlorid. Selbst über 5°, etwa bei Zimmertemperatur, gelingt es auch in Gegenwart von Eisen nicht, die Substitution einzuleiten.

Anders bei Einwirkung von 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Isoamylchlorid. Hier setzte die Substitution bei Zimmertemperatur schon sehr energisch ein. So konnte nun die Einwirkung von 3 Mol. Brom auf Isoamylchlorid auch zwischen 0 und 5° studiert werden.

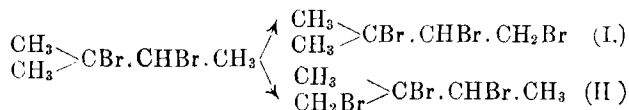
Das Brom wurde unter starker Kühlung nach und nach zum Isoamylchlorid gegeben, wobei die Reaktion erst einsetzte, nachdem genügend Brom zugeflossen war. Das erhaltene Rohprodukt stellte eine mit Öl durchtränkte Masse dar. Das Öl wurde mit Wasserdampf abgetrieben und erwies sich als unverändertes Isoamylchlorid. Der krystalline Teil wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte die Zusammensetzung und den Schmp. 115° des *n*-Pentabrom-isopentans.

Also liefert das *prim*.-Isoamylchlorid zwischen 0—5° ganz analog dem *tert*.-Brom-isopentan in Gegenwart von Eisen nur das symmetrische Produkt von der Formel $(\text{CH}_2\text{Br})_2\text{CBr}.\text{CHBr}.\text{CH}_2\text{Br}$.

Konstitution des flüssigen Tribrom-isopentans.

Gestützt auf die mitgeteilten Feststellungen, kann man nun damit rechnen, daß die normale Bromierung in Gegenwart von Eisen stufenweise von einem Kohlenstoff zum zweiten, von diesem zum dritten, zum vierten usw. und zwar benachbarten Kohlenstoffatom fortschreitet.

Demnach könnten aus Trimethyl-äthylenbromid bei weiterer Bromierung nur zwei *n*.-Tribrom-isopentane entstehen:



Beide Konstitutionsformeln kommen für das flüssige Tribrom-isopentan, welches aus Trimethyl-äthylenbromid bei 80° in Gegenwart von Eisen entsteht, aus folgender Überlegung nicht in Betracht.

Das Schema I entspricht bekanntlich dem festen Tribrom-isopentan von Bauer, welches auch aus Trimethyl-äthylenbromid, Brom und Eisen bei 0—5° erhältlich ist.

Ebenso wie das Bauersche Tribromid sollte ein nach Formel II konstituiertes Tribrom-isopentan bei weiterer Bromierung des Pentabrom-isopentan vom Schmp. 115° liefern können.

Der Versuch dagegen hat gezeigt, daß das flüssige Tribromid bei weiterer Bromierung nicht das Pentabromid, sondern das bei 90°

schmelzende Hexabrom-isopentan ergibt (vergl. Tabelle). Daraus folgt, daß das flüssige Tribrom-isopentan anomal konstituiert ist. Es muß zwei Halogenatome an einem Kohlenstoff enthalten.

Für ein unsymmetrisches Tribromid aus Trimethyl-äthylenbromid kommt nur die eine Konstitutionsformel $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}.\text{CBr}_2.\text{CH}_3$ in Betracht.

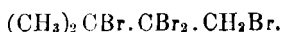
Konstitution des flüssigen Tetrabrom-isopentans.

Ein normal konstituiertes Tetrabrom-isopentan ließ sich auch aus dem Bauerschen Tribrom-isopentan nicht darstellen. Bei 0° und 5° erhält man neben unverändertem Tribrom-isopentan direkt das Pentabrom-isopentan (vergl. Tabelle). Wenn nun das *prim.*-Isoamylchlorid bei 80° ein Tetrabrom-isopentan liefert, so muß es unsymmetrisch konstituiert sein, d. h. zwei Bromatome an einem Kohlenstoff enthalten.

Durch die Tatsache, daß das Tetrabromid bei weiterer Bromierung in dasselbe Hexabrom-isopentan übergeht, wie das *unsymm.* Tribrom-isopentan, ist erwiesen, daß bei beiden Körpern der gleiche Kohlenstoff die zwei Halogenatome trägt.

Die Möglichkeit, daß das dritte Bromatom an eine der beiden Methylgruppen des *tert.* Kohlenstoffes tritt, braucht nicht in Betracht gezogen zu werden, weil der Versuch beim Bauerschen Tribrom-isopentan gezeigt hat, daß beide Methylgruppen gleichzeitig substituiert werden (vergl. Tabelle).

Daraus folgt für das Tetrabrom-isopentan die Konstitution



Eine Schutzwirkung des Eisens gegen die Halogen-Substitution.

Es hat sich gezeigt, daß Eisen die Halogen-Substitution im allgemeinen erleichtert. Zu einem überraschenden Resultat jedoch führte der Versuch, solche Halogenalkyle, die keinen halogenfreien Kohlenstoff enthalten, in Gegenwart von Eisen weiter zu bromieren.

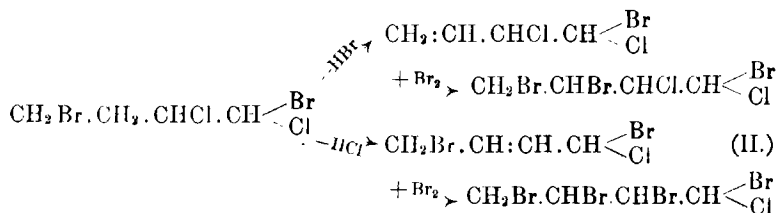
Methylbromid, Äthylenbromid, Tribromhydrin, Tetrabrom-1.2.3.4-butan lassen sich in Gegenwart von Eisen überhaupt nicht weiter bromieren. Bei noch so langem Erhitzen bleiben diese Körper einige Tage unverändert. Alsdann tritt beispielsweise beim Methylbromid Verkohlung ein. Hierin liegt für die Konstitutionsbestimmung ein Hauptwert der neuen Methode.

Willstätter und Bruce¹⁾ haben unsere Methode beim 1.2-Dibrom-cyclobutan angewandt in der Erwartung 1.2.3.4-Tetrabrom-cyclobutan zu erhalten:


$$\text{I. } \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CHBr}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CHBr}_2 \end{array} \quad \text{II. } \begin{array}{cc} \text{CH}_2\text{Br} & \text{CHBr}_2 \\ | & | \\ \text{CH}_2 - & \text{CHBr} \end{array}$$
$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{HCl} & & \dot{\text{C}}\text{HBr} - \text{CHClBr} \\ \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{HCl} & \rightarrow & \dot{\text{C}}\text{HBr} - \text{CHClBr} \end{array}$$

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit im Zusammenhang mit den Resultaten von Willstätter und Bruce sprechen mehr für Schema II als für Schema I.

Der Grundkörper von Schema II, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHClBr}$, kann beim Behandeln mit Brom und Eisen entweder intermediär a) HBr oder b) HCl abspalten und dann Brom addieren. Im Falle a) würde ein Tribrom-dichlor-butan entstehen, während nach b) ein Tetrabrom-monochlor-butan zu erwarten wäre:



¹⁾ B. 40, 3983, 3991 [1907]

Das Tribrom-dichlor-butan haben Willstätter und Bruce schon nachgewiesen und für das Tetrabrom-monochlor-butan haben diese Forscher zwar die richtigen Werte gefunden, es jedoch irrtümlich als Tetrabrom-dichlor-butan angesprochen.

$C_4H_4Cl_2Br_4$. Ber. C 10.84, H 0.91.

$C_4H_5ClBr_4$. » » 11.75, » 1.20.

Willstätter und Bruce finden für ihre Fraktion.V die Werte 11.94 C, 1.03 H, welche einwandfrei den neuen Körper als das Tetrabrom-monochlor-butan charakterisieren.

Diese Deutung des Vorganges erklärt auch, warum in beiden Fällen die Bromierung stehen bleibt, denn sowohl das Tribrom-dichlor-butan, als das Tetrabrom-monochlor-butan besitzen keine halogenfreien Kohlenstoffe mehr.

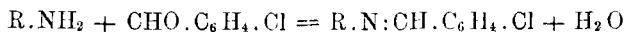
Bei der Ausführung der Versuche in der Isopentan-Reihe habe ich die ausgezeichnete Unterstützung des Hrn. Dr. Albert Frank-Kamenetzky genossen, wofür ich meinen herzlichsten Dank ausspreche.

2. Fritz Mayer und August Bansa¹⁾: Über die Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf schwach basische Amine, insbesondere solche der Naphthalin-Reihe. (Zugleich ein Beitrag zur Konstitution von Naphthalin- Derivaten.)

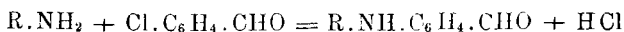
[Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1920.)

Schon in der letzten Abhandlung, welche F. Mayer²⁾ in Gemeinschaft mit Irene Levis veröffentlichte, war als nächstes Ziel der Untersuchung die Deutung der Umsetzungen in Aussicht gestellt, welche bei der Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf Amine der Naphthalin-Reihe vor sich gehen. In der von F. Mayer³⁾ in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Kalischer ausgeführten Arbeit, wie auch in der folgenden, mit Unterstützung von B. Stein⁴⁾ durchgeführten Untersuchung hatte sich nämlich feststellen lassen, daß bei schwach basischen Aminen die Azomethin-Bildung:



zugunsten der Imino-aldehyd-Bildung:



¹⁾ Auszug aus der Dissertation von August Bansa, Frankfurt a. M., 1920.

²⁾ B. 52, 1641 [1919]. ³⁾ B. 49, 1994 [1916]. ⁴⁾ B. 50, 1306 [1917].