

61. Georg Wittig und Federico Vidal: Zur Bromierung des Fluorens.

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Freiburg i. Breisg. und Tübingen.]

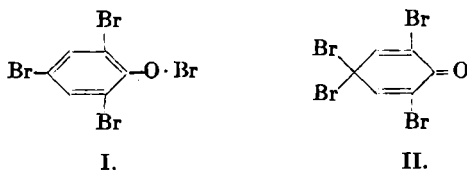
(Eingegangen am 21. November 1947.)

Bromierungsversuche an ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit neuen Überträgern führten zu der präparativ einfachen Darstellung von 9-Brom- und 9,9-Dibrom-fluoren aus Fluoren und Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff oder Cyclohexan.

Für in anderem Zusammenhang durchgeführte Untersuchungen benötigten wir das 9-Brom-fluoren, das bislang nur über das 9-Fluorenol erhältlich war. Der unmittelbare Weg der Einwirkung von elementarem Brom auf Fluoren schien nicht möglich, da nach Literaturangaben¹⁾ in Chloroform bei 0° das 2-Brom-fluoren vom Schmp. 110° und im siedenden Lösungsmittel 2,7-Dibrom-, bzw. 2,6(?),7-Tribrom-fluoren entstehen. Unter diesen Bedingungen wird der Kohlenwasserstoff nicht in der 9-Stellung bromiert, wie durch Oxydation zu den entsprechenden Bromfluorenon-Derivaten bewiesen wurde.

Da die Wasserstoffatome der Stellung 9 im Fluoren der Allylstellung in ungesättigten Kohlenwasserstoffen entsprechen, ließ man auf das Fluoren *N*-Brom-succinimid nach K. Ziegler und Mitarbb.²⁾ einwirken, wobei man das 9-Brom-fluoren vom Schmp. 103.5–104.5° leicht in Ausbeuten um 70% gewinnen konnte³⁾.

In diesem Zusammenhang interessierte das Verhalten des „2,4,6-Tribromphenol-broms“ gegenüber Fluoren und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Von diesem Hypobromit, dessen Struktur I gegenüber der ebenfalls diskutierten Formel II gesichert erscheint⁴⁾, war zu erwarten, daß es noch leichter als das Bromsuccinimid sein Halogen abgibt.



Tatsächlich bildete Fluoren mit Tetrabromphenol in siedendem Tetrachlorkohlenstoff das gewünschte 9-Brom-fluoren in einer Rohausbeute von 87%, wobei das Halogenierungsmittel in das 2,4,6-Tribrom-phenol überging. Analog verhielt sich das „2,4,6-Trichlor-phenol-brom“.

¹⁾ Ch. Courtot u. C. Vignati, Bull. Soc. chim. France [4] 41, 58 [1927]; J. Schmidt u. K. Bauer, B. 38, 3764 [1905].

²⁾ A. 551, 80 [1942].

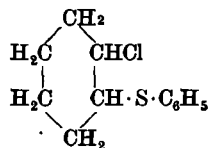
³⁾ G. Wittig u. G. Felletschin, A. 555, 138 [1944]. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß G. Wittig u. W. Kairies in Abänderung des Verfahrens von A. Wohl (B. 52, 51 [1919]) bereits im Jahre 1932 mittels *N*-Brom-succinimids die Crotonsäure und Tetrolsäure in ihre γ -Brom-Derivate überführten; die Veröffentlichung der Ergebnisse unterblieb, da die Versuche aus äußeren Gründen abgebrochen werden mußten.

⁴⁾ Vergl. J. Ssuknewitsch u. S. Budnitzky, Journ. prakt. Chem. [2] 138, 18 [1933].

Auch Cyclohexen wird mit Tetrabromphenol in der Allylstellung bromiert, wobei neben wenig 1,2-Dibrom-cyclohexan das erwartete 1-Brom-cyclohexen-(2) in einer Ausbeute von 24% zu gewinnen ist. Allerdings liegen hier und bei Anwendung von „Trichlorphenolbrom“ die Ausbeuten weit unter den von Ziegler für die bei Behandlung mit Bromsuccinimid mit 87% angegebenen. Die Fähigkeit der beiden Tetrahalogenphenole, ein Bromatom leicht an ungesättigte Kohlenwasserstoffe abzugeben, stützt deren Formulierung I im Sinne von Hypobromiten.

Im Gegensatz zu ihnen lagert sich das konstitutionell nahestehende Phenylschwefelchlorid glatt an Cyclohexen an unter Bildung von 1-Chlor-2-thiophenyl-cyclohexan (vergl. die nebenstehende Formel).

Weiterhin wurde die Frage geprüft, ob Fluoren in Tetrachlorkohlenstoff auch in Gegenwart von geringen Mengen an 2,4,6-Trichlor-phenol mittels elementaren Broms in das 9-Brom-fluoren zu verwandeln ist. Dieser Versuch wurde in der Meinung unternommen, daß die sehr rasch in das Tetrahalogenphenol übergehende Verbindung als Überträger im Sinne einer Zwischenstoffkatalyse ihr Brom an den Kohlenwasserstoff unter jeweiliger Rückbildung des Trichlorphenols weitergeben könnte. In der Tat erhielt man so das 9-Brom-fluoren in einer Rohausbeute von 95%.



Als man schließlich Brom auf Fluoren in siedendem Tetrachlorkohlenstoff ohne Zusatz eines Überträgers einwirken ließ, gewann man überraschenderweise ebenfalls das 9-Brom-fluoren in sehr guter Ausbeute. Damit war — wenn auch auf Umwegen — das Ziel erreicht, diese Verbindung und das daraus leicht erhältliche Fluorenol-(9) auf präparativ bequemem Wege herzustellen. In kochendem Benzol in Gegenwart von Jod entsteht nur das 2,7-Dibrom-fluoren⁵⁾. Hier begünstigt zweifellos das Jod die Benzolkern-Bromierung. Bemerkenswert ist, daß also allein der Wechsel des Lösungsmittels (Tetrachlorkohlenstoff oder Cyclohexan statt Chloroform) das Halogen in die 9-Stellung lenkt.

Das 9-Brom-fluoren wird in siedendem Tetrachlorkohlenstoff sowohl unter Ausschluß wie unter Einwirkung von Sonnenlicht (hier etwa 20mal schneller) erhalten. In siedendem Chloroform dagegen bildet sich im Dunkeln das isomere 2-Brom-fluoren und nur im Sonnenlicht — entgegen dem Befund von Schmidt und Bauer¹⁾ — das 9-Brom-fluoren.

Läßt man zwei Mol. Brom auf eine siedende Lösung von Fluoren in Tetrachlorkohlenstoff einwirken, so erhält man das 9,9-Dibrom-fluoren, das bei seiner Verseifung in Fluorenol übergeht⁶⁾.

Beschreibung der Versuche.

A) Bromierung von Fluoren.

Voraussetzung zu einer mit guten Ausbeuten verlaufenden Bromierung des Fluorens ist das Vorliegen eines sehr reinen Präparats, da geringe Beimengungen von Anthracen in dem handelsüblichen Produkt die Halogenierung stören.

⁵⁾ J. T. Thurston u. R. L. Shriner, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 2163 [1935].

⁶⁾ Über nähere experimentelle Einzelheiten und Versuche zur Überführung von Cholesterin in 7-Dehydro-cholesterin siehe Dissertat. von F. Vidal, Tübingen 1946.

9-Brom-fluoren: 1.) Aus Fluoren und „2.4.6-Tribrom-phenol-brom“: 4.15 g Fluoren und die äquiv. Menge 2.4.6-Tribrom-phenol-brom⁷⁾ wurden in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff 45 Min. zum gelinden Sieden erwärmt, wobei das zunächst suspendierte Hypobromit langsam in Lösung geht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in Äther gelöst, die Lösung mit Natronlauge und dann mit Wasser durchgeschüttelt und schließlich über Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Verjagen des Äthers verbliebene Rückstand (5.3 g) lieferte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzin farblose Nadeln vom Schmp. 102.5–103°; Ausb. an reinem 9-Brom-fluoren 50%. Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat gab keine, mit Fluoren dagegen eine Schmelzpunktserniedrigung auf 98°.

Beim Ansäuern des alkal. Auszugs fiel das 2.4.6-Tribrom-phenol aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol bei 92–93° schmolz. Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 93° ergab keine Erniedrigung; Reinausb. 3 g.

2.) Aus Fluoren und „2.4.6-Trichlor-phenol-brom“⁸⁾: Die wie oben durchgeführte und aufgearbeitete Umsetzung lieferte 9-Brom-fluoren vom Schmp. 103.5 bis 104.5° und 2.4.6-Trichlor-phenol in den gleichen Ausbeuten.

3.) Aus Fluoren und Brom: Zu einer gelinde siedenden Lösung von 8.3 g Fluoren (0.05 Mol) in 45 ccm Tetrachlorkohlenstoff (Badtemp. nicht über 85°!) ließ man im Lauf von 4 Stdn. 8 g Brom in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff zutropfen. Die noch rotbraune Lösung wurde 1–2 Stdn. weiter erhitzt, bis sie eine gelbe Farbe zeigte. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand (12 g) zweimal aus Cyclohexan umkrystallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 103–104°. Der Misch-Schmp. mit 9-Brom-fluoren ergab keine Erniedrigung, dagegen mit dem aus Fluoren und Brom in Chloroform gewonnenen 2-Brom-fluoren vom Schmp. 110.5–111°⁹⁾ eine Erniedrigung auf etwa 70°; Ausb. an Reinprodukt 70% d. Theorie. Im direkten Sonnenlicht ist die gleiche Bromierung innerhalb von 15 Min. beendet.

Fluorenol-(9): 4.5 g 9-Brom-fluoren wurden mit einer Lösung von 10 g Natriumacetat in 20-proz. Essigsäure 17 Stdn. gekocht. Beim Ausäthern blieben 0.55 g Bis-[fluorenyl-(9)]-äther ungelöst, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 235.5–236.5° schmolz und mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. Nach dem Eindampfen der äther. Lösung wurde das verbliebene Fluorenol-(9) (2.7 g Rohprodukt) aus Cyclohexan umkrystallisiert; Schmp. 153.5–154° (Mischprobe mit einem Vergleichspräparat).

9.9-Dibrom-fluoren: Zu einer schwach siedenden Lösung von 4.45 g ungerinigtem durch Bromierung von Fluoren erhaltenem 9-Brom-fluoren in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff (Temp. der Badflüssigkeit 80–85°) ließ man innerhalb 2½ Stdn. eine Lösung von 2.9 g Brom in 8 ccm Tetrachlorkohlenstoff zutropfen. Es wurde dann noch 24 Stdn. gekocht, wobei unter Entwicklung von Bromwasserstoff die Lösung sich wieder aufhellte. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb das 9.9-Dibrom-fluoren zurück, das nach viermaligem Umkrystallisieren aus Cyclohexan bei 119–119.5° schmolz¹⁰⁾.

Bei unvorsichtigem Arbeiten mit diesem Präparat und mit 9-Brom-fluoren war bei einigen Personen starkes Hautjucken, verbunden mit Schwellungen im Gesicht festzustellen, während andere davon unberührt blieben.

Fluorenon: 3.3 g 9.9-Dibrom-fluoren wurden mit einer Lösung von 10 g Natriumacetat in 30 ccm 60-proz. Essigsäure 15 Stdn. gekocht, wobei ein Teil des entstandenen Fluorenons in den Rückflußkühler sublimierte. Das restliche Keton wurde mit Wasser ausgefällt und aus Cyclohexan umkrystallisiert. Schmp. 82.5–83.5°; Gesamtausb. 90%.

⁷⁾ Darstellung nach M. Kohn u. S. Sußmann, Monatsh. Chem. **46**, 577 [1925]; Bestimmung des aktiven Broms, aus dessen Prozentgehalt die anzusetzende äquiv. Menge Tetrabromphenol berechnet wird, nach Werner, Bull. Soc. chim. France [2] **43**, 373 [1885].

⁸⁾ M. Kohn u. F. Rabinowitsch, Monatsh. Chem. **48**, 347 [1927].

⁹⁾ W. R. Hodgkinson u. F. E. Matthews, Journ. chem. Soc. London **43**, 165 [1883], geben den Schmelzpunkt 101–102° an.

¹⁰⁾ H. Staudinger u. A. Gaule, B. **49**, 1956 [1916], geben den Schmelzpunkt 114° an.

B) Halogenierung des Cyclohexens.

Das verwendete Cyclohexen wurde mehrere Stdn. über Kalium gekocht und destilliert; Sdp. 82°.

1-Brom-cyclohexen-(2): 20 g Cyclohexen (0.25 Mol) in 60 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 22 g „2.4.6-Tribrom-phenol-brom“ (mit 92% aktivem Brom⁷⁾) 20 Min. zum gelinden Sieden erhitzt, wobei das Tetrabromphenol in Lösung ging. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels und noch vorhandenen Cyclohexens wurden die Bromierungsprodukte des Cyclohexens i. Vak. bei 18 Torr. zwischen 55° und 115° abdestilliert. Bei der anschließenden Fraktionierung bei 18 Torr. destillierte das 1-Brom-cyclohexen-(2) bei 60–65°; Ausb. 24% d. Theorie.

C_6H_9Br (161.0) Ber. Br 49.64 Gef. Br 49.45 (Best. nach H. Hunsdiecker¹¹⁾).

Hierauf destillierte bei 101–105° das 1.2-Dibrom-cyclohexan über; Ausb. 0.8 g.

Zur Analyse nach Hunsdiecker mußte das Dibromid mit Piperidin 3 Stdn. im verschlossenen Kolben auf 190° (Badtemperatur) erhitzt werden.

$C_6H_{10}Br_2$ (241.9) Ber. Br 66.07 Gef. Br 65.36.

Der Rückstand der ersten Destillation enthielt 2.4.6-Tribrom-phenol, das z. Tl. durch Sublimation zu gewinnen war; Schmp. 89–91°.

1-Chlor-2-thiophenyl-cyclohexan: Bei der Vereinigung von 5 g Cyclohexen mit 4.4 g Phenylschwefelchlorid¹²⁾ vom Sdp.₁₆ 84–86° erwärmte sich die Mischung stark, wobei die rote Farbe des Phenylschwefelchlorids verschwand. Nach 30 Min. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde das Cyclohexen abdestilliert. Die nachfolgende Fraktionierung bei 1.5 Torr. lieferte nach einem Vorlauf von 0.7 g Öl vom Sdp._{1.5} 100–140° ein hellgelbes Öl vom Sdp._{1.6} 140–143° in einer Ausbeute von 4.5 g. Dieses 1-Chlor-2-thiophenyl-cyclohexan entfärbte eine Lösung von Brom in Chloroform nicht. Die Beilsteinprobe war positiv.

$C_{12}H_{15}ClS$ (226.6) Ber. C 63.55 H 6.67 S 14.15 Gef. C 63.37 H 6.65 S 15.07.

62. Hans Feichtinger und Josef Moos: Über die Chlorierung des Dimethylsulfids.

[Aus dem Deutschen Institut für Mineralölforschung, Hannover.]

(Eingegangen am 30. Januar 1948.)

Bei der Chlorierung von Dimethyl-, *symm.* Dichlordimethyl- und Tetrachlordimethylsulfid wurden Chloroform, Thiophosgen, Penta- und Hexachlordimethylsulfid aufgefunden.

Für das Tetrachlordimethylsulfid wurden physikalisch-chemische Konstanten festgelegt. Als Hydrolyseprodukt konnte Trithioformaldehyd nachgewiesen werden. Bei der Chlorierung von Perchlormethylmercaptan in der Kälte im UV-Licht wurden Tetrachlorkohlenstoff u. Schwefeldichlorid, beim Zerfall im UV-Licht Thiophosgen, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelmonochlorid gefunden. Das nur bedingt stabile Penta- und Hexachlordimethylsulfid konnten angereichert und durch ihre Zerfallsprodukte nachgewiesen, aber aus einem Gemisch mit Perchlormethylmercaptan und Tetrachlorkohlenstoff nicht rein isoliert werden.

Nach A. Riche¹⁾ sollten bei stufenweiser Substitution des Wasserstoffs im Dimethylsulfid durch Chlor bei niedriger Temperatur und im diffusen Licht Dichlordimethylsulfid und Tetrachlordimethylsulfid, die aber nicht näher charakterisiert wurden, im Sonnenlicht und bei Wärme stabiles Hexachlordimethylsulfid entstehen. Für den Siedepunkt des Hexachlordimethylsulfids bei Atmosphärendruck wurden in derselben Arbeit 150 bis

¹¹⁾ B. 76, 264 [1943].

¹²⁾ H. Lecher u. F. Holschneider, B. 57, 755 [1924].

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 43, 283 [1855]; A. 92, 353 [1854].