

bei 145°. Das Bisdiazio-pentan zeigte analoge Eigenschaften wie das Bisdiazio-butan; der in üblicher Weise erhaltene Pentamethylenglykol-(1.5)-diphenyläther hatte den Schmp. 48°.

1.7-Bisdiazio-heptan.

Zur Darstellung des bisher noch unbekannten Heptamethylen-diurethans wurde 1 Mol Diaminoheptan mit 2 Mol Chlorameisensäureester allmählich unter Kühlung versetzt, die Mischung mit Lauge alkalisch gemacht und das ölige, bald erstarrende Produkt aus Ligroin umkrystallisiert. Federartige, sich wie Paraffin anfühlende Kristalle vom Schmp. 57–60°. Das in üblicher Weise bereitete 1.7-Bisdiazio-heptan stellt ein orangegelbes zersetzliches Öl dar.

1.8-Bisdiazio-octan.

Die Darstellung erfolgte aus Sebacinsäuredihydrazid über das Oktamethylen-diurethan wie üblich. Die Eigenschaften der Verbindung waren analog denen des niedrigeren Homologen. Der aus der Diazo-Verbindung gewonnene Oktamethylenglykol-(1.8)-diphenyläther gab aus Alkohol wachsartige Tafelchen vom Schmp. 83°.

25. Herbert Brintzinger und Anneliese Scholz: Die Reaktionsmöglichkeiten von Alkalicyaniden mit halogenhaltigen organischen Verbindungen.

[Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. September 1949.)

Alkalicyanide können mit halogenhaltigen organischen Verbindungen nicht nur unter Bildung von Alkyl- bzw. Arylnitrilen reagieren, sie können auch als Salze einer sehr schwachen Säure und starken Base die Abspaltung von Halogenwasserstoff, als Reduktionsmittel die Abspaltung von Halogen aus Dihalogenverbindungen und als alkalisch reagierende Stoffe den Austausch von Halogen gegen eine Alkoxygruppe bewirken.

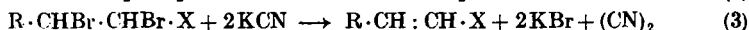
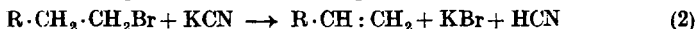
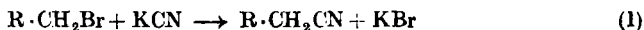
Alkalicyanide reagieren bekanntlich mit organischen Verbindungen, die ein bewegliches Halogenatom besitzen, unter Austausch des Halogens durch die Cyangruppe.

Als Salze einer sehr schwachen Säure mit einer starken Base müssen die Alkalicyanide aber auch, ähnlich wie die Alkaliacetate oder Alkalicarbonate, halogenwasserstoffabspaltend auf die für eine solche Reaktion in Frage kommenden organischen Halogenverbindungen wirken, wodurch je nach den Ausgangsverbindungen eine oder mehr Doppelbindungen gebildet werden müßten.

Ferner wäre denkbar, daß sich die beträchtliche reduzierende Wirkung der Alkalicyanide bzw. des aus diesen entstehenden Cyanwasserstoffs unter Umständen auch auf manche organische Dihalogenide auswirken könnte, wodurch, ebenfalls unter Bildung einer Doppelbindung, zwei an benachbarten Kohlenstoffatomen stehende Halogenatome zur Abspaltung kämen.

Schließlich kann bei Gegenwart von Alkohol unter der Wirkung des Alkalicyanids ein Austausch des Halogens gegen eine Alkoxygruppe möglich sein.

Es sind also folgende vier Reaktionen zwischen Alkalicyaniden und halogenhaltigen organischen Verbindungen möglich:



Unsere Untersuchungen befaßten sich mit der Frage, ob bzw. in welchen Fällen die angeführten Reaktionsmöglichkeiten zwischen Alkalicyaniden und halogenhaltigen organischen Verbindungen verwirklicht werden können. Wir ließen daher Alkalicyanid in Gegenwart verschiedenartiger Lösungsmittel auf eine größere Zahl ausgewählter organischer Halogenverbindungen einwirken. Dabei fanden wir unsere Annahmen in einer Reihe von Fällen bestätigt, von denen wir als charakteristische Beispiele die Reaktionen von Alkalicyaniden mit folgenden Halogenverbindungen anführen: *o*-Xylylenbromid, 1.3-Dibrom-butan, α,β -Dibrom-propionsäurenitril, α,β -Dichlor-propionsäurenitril, α,β -Dibrom-buttersäure, α,β -Dibrom-zimtsäure, 1.2-Dibrom-styrol, 1.2-Dibrom-2-nitro-styrol und Chlorvinyl-dichlor-arsin.

Manche der Reaktionen nehmen bei Anwendung verschiedenartiger Lösungsmittel auch einen verschiedenartigen Verlauf. Am geeignetsten dürften in den meisten Fällen Chloroform und Aceton sein, während Methanol weniger brauchbar ist, da bei dessen Anwendung, insbesondere bei länger dauernden Reaktionen, oft schlecht zu verarbeitende Schmierungen entstehen. Von wesentlicher Bedeutung ist der Feuchtigkeitsgehalt des Reaktionsgemischs; häufig, besonders bei der Verwendung von Chloroform, hängt das Gelingen einer Umsetzung von der Zugabe einiger Tropfen Wasser ab.

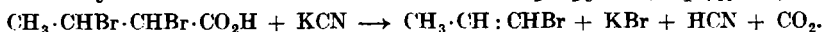
Die Untersuchung brachte folgende Ergebnisse:

o-Xylylenbromid (wie auch andere Xylylen- und Xylylhalogenide) und 1.3-Dibrom-propan tauschen – wie bekannt – in wäßrig-alkoholischer Lösung die Halogenatome gegen die CN-Gruppe aus.

α,β -Dibrom-propionsäurenitril gibt mit Kaliumcyanid in feuchter Chloroform-Lösung unter Bromwasserstoff-Abspaltung das blaßgelbliche, schwere, stechend riechende und leicht polymerisierende α -Brom-acrylsäurenitril (Sdp.₇₄₀ 116°), das wir schon früher auf andere Weise erhalten hatten¹⁾.

α,β -Dichlor-propionsäurenitril und Kaliumcyanid bilden in feuchter Chloroform-Lösung unter Chlorwasserstoff-Abspaltung analog das farblose, stechend riechende, polymerisationsfähige α -Chlor-acrylsäurenitril (Sdp.₇₃₆ 87–89°), das wir¹⁾ ebenfalls früher durch Chlorwasserstoff-Abspaltung aus α,β -Dichlor-propionsäurenitril mit Natriumacetat hergestellt hatten.

α,β -Dibrom-buttersäure spaltet unter der Einwirkung von Kaliumcyanid in Chloroform- oder Aceton-Lösung sowohl Bromwasserstoff als auch Kohlendioxyd ab und bildet hierbei das α -Brom-propylen (Sdp.₇₄₆ 59°):

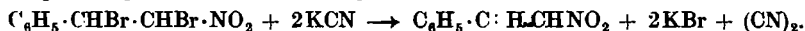


¹⁾ H. Brintzinger, K. Pfannstiel u. H. Koddebusch, Angew. Chem. 60 [A], 311 [1948].

α,β -Dibrom-zimtsäure geht in Gegenwart von Kaliumcyanid in feuchter Chloroform-Lösung unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlendioxyd in ω -Brom-styrol über.

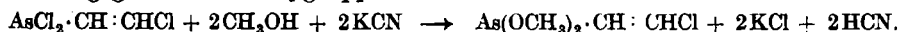
Unter Verwendung von Aceton als Lösungsmittel erhält man ebenfalls ω -Brom-styrol. Unterbricht man aber die Reaktion vor Beendigung der Gasentwicklung, so ergibt sich ein Reaktionsprodukt, das neben ω -Brom-styrol noch eine stickstoffhaltige Verbindung, vielleicht $C_6H_5 \cdot CHCN \cdot CH_2Br$, enthält, die als Zwischenprodukt bei der Bildung von ω -Brom-styrol entstehen dürfte.

[1.2-Dibrom-2-nitro-äthyl]-benzol gibt mit Kaliumcyanid sowohl in feuchter Chloroform- als auch in Aceton-Lösung ω -Nitro-styrol (Phenyl-nitro-äthylen), während es mit Natriumacetat, Natriumcarbonat oder Natronlauge unter Bromwasserstoff-Abspaltung 1-Brom-2-nitro-styrol (goldgelbe Nadeln vom Schmp. 57°) liefert. Sichtlich macht sich in diesem Falle die reduzierende Wirkung des Cyan-Ions bzw. des Cyanwasserstoffs bemerkbar.



In methanolischer Lösung bildet sich ein Gemisch von ω -Nitro-styrol und [2-Brom-2-nitro-1-methoxy-äthyl]-benzol. In diesem Falle wirkt also das Kaliumcyanid einerseits als Reduktionsmittel, durch das aus einem Teil des 1.2-Dibrom-2-nitro-äthyl-benzols beide Bromatome abgespalten werden, andererseits wirkt es aber auch infolge seiner alkalischen Reaktion begünstigend auf den Austausch eines Bromatoms gegen eine Methoxygruppe.

Dichlor-chlorvinyl-arsin reagiert mit Kaliumcyanid in methanolischer Lösung unter Bildung von Dimethoxy-chlorvinyl-arsin. Die Anwesenheit von Kaliumcyanid bewirkt also auch in diesem Falle den Austausch der Chloratome gegen die Methoxygruppen:



[1.2-Dibrom-äthyl]-benzol bleibt bei der Einwirkung von Alkalicyanid, auch bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel, unverändert; es erfolgt also weder ein Austausch eines oder beider Bromatome gegen die Cyan- oder die Methoxygruppe noch eine Bromwasserstoff- oder Brom-Abspaltung.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche werden so durchgeführt, daß man die halogenhaltige organische Verbindung in dem als geeignet gefundenen Lösungsmittel löst, ein wenig Hydrochinon in die Lösung gibt, um eine Polymerisation der etwa entstehenden ungesättigten Verbindung zu verhindern, und nun einen beträchtlichen Überschuß von Kalium- oder Natriumcyanid – etwa 1.25 bis 1.5 Mol für jedes an der Reaktion teilnehmende Halogenatom – hinzugibt. Man erwärmt auf dem Wasserbad mit aufgesetztem Rückflußkühler bis zum Sieden des Lösungsmittels, läßt nach erfolgter Umsetzung erkalten, filtriert vom Rückstand ab, wäscht diesen mit dem Lösungsmittel gut aus und destilliert aus dem mit der Waschflüssigkeit vereinigten Filtrat das Lösungsmittel ab. Sofern die Lösung sehr dunkel ist, erwärmt man sie vor dem Abdestillieren des Lösungsmittels noch einige Zeit unter Rückfluß mit Entfärbungs-Kohle. Falls ein flüchtiges Reaktionsprodukt auftritt, wird dieses in einer Kältefalle aufgefangen oder durch vorgelegtes Brom geleitet, wodurch ein höhersiedendes Bromierungsprodukt erhalten wird.

Das Reaktionsprodukt ist nach erfolgter Umsetzung sofort aufzuarbeiten, damit die sonst leicht eintretende Bildung dunkler Schmierern vermieden wird.

Über den allgemein bekannten Austausch von beweglichen Halogenatomen gegen die Nitrilgruppe sind hier nähere Angaben nicht erforderlich²⁾.

α -Brom-acrylsäurenitril aus α,β -Dibrom-propionsäurenitril: 25 g α,β -Dibrom-propionsäurenitril, gelöst in 200 ccm Chloroform, dem einige Tropfen Wasser zugefügt wurden, werden in Gegenwart von etwa 1 g Hydrochinon mit 20 g Kaliumcyanid versetzt, wobei von selbst Erwärmung eintritt. Nach etwa 2 Stdn. kühlt die Reaktion ab; man erwärmt dann noch 5 Min. zum Sieden. Nach dem Erkalten filtriert man vom meist braungefärbten Rückstand (KBr + KCN) ab, wäscht diesen mit Chloroform, trocknet die vereinigten Filtrate mit Calciumchlorid, zieht das Chloroform ab und destilliert das praktisch einheitliche Umsetzungsprodukt; Sdp.₇₄₀ 116°. Blaßgelbliche, zu Tränen reizende Flüssigkeit, die bei längerem Stehen von selbst zu einem festen, braunroten Produkt polymerisiert. Sie liefert, in Chloroform gelöst, ein in diesem Lösungsmittel unlösliches gelbes Polymerisat, das in Alkohol gut löslich ist.

C_3H_2NBr (132.0) Ber. C 27.27 H 1.52 N 10.60 Br 60.61

Gef. C 27.02 H 1.58 N 10.76 Br 60.83.

α -Chlor-acrylsäurenitril aus α,β -Dichlor-propionsäurenitril: Zu einer Lösung von 28 g α,β -Dichlor-propionsäurenitril in 200 ccm Chloroform, dem einige Tropfen Wasser und 1–2 g Hydrochinon zugesetzt wurden, gibt man 30 g Kaliumcyanid. Unter Entwicklung von Blausäure erwärmt sich das Reaktionsgemisch, das nach dem Abklingen der Reaktion noch kurze Zeit gekocht wird. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit Chloroform, trocknet die vereinigten Filtrate mit Natriumsulfat und destilliert. Nach Entfernung des Chloroforms geht α -Chlor-acrylsäurenitril bei 87–89°/750 Torr über. Die Verbindung hat eine wesentlich geringere Neigung von selbst zu polymerisieren als die entsprechende Bromverbindung; durch Peroxyde oder Borfluorid ist die Polymerisation jedoch leicht einzuleiten.

C_3H_2NCl (87.5) Ber. C 41.15 H 2.30 N 16.02 Cl 40.53

Gef. C 40.96 H 2.61 N 16.22 Cl 40.65.

α -Chlor- und α -Brom-acrylsäurenitril lassen sich zur Herstellung verschiedener Mischpolymerisate, z. B. auch mit Butadien, verwenden; jedoch besteht die Neigung zur Abspaltung von Halogenwasserstoff bei höheren Temperaturen.

1-Brom-propylen aus α,β -Dibrom-buttersäure: 40 g α,β -Dibrom-buttersäure, in 200 ccm Aceton gelöst, werden mit 25 g Kaliumcyanid versetzt, worauf Erwärmung und Kohlendioxyd-Entwicklung eintritt. Man erwärmt ganz langsam und läßt nach dem Abklingen der Reaktion noch 1 Stde. das Reaktionsgemisch sieden. Nach Beendigung der Kohlendioxyd-Entwicklung läßt man abkühlen und filtriert. Man fügt zur Aceton-Lösung etwa 800–1000 ccm Wasser unter Umrühren zu, worauf sich nach einiger Zeit eine ölige Flüssigkeit abscheidet. Auf dem Rückflußkühler ist eine Kältefalle angebracht, in welcher sich ebenfalls eine ölige Flüssigkeit abscheidet. Beide Flüssigkeiten werden vereinigt, nochmals mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert; Sdp.₇₅₅ 59–60°.

C_3H_5Br (121.0) Ber. C 12.81 H 1.78 Br 85.41 Gef. C 12.62 H 1.72 Br 86.23.

ω -Brom-styrol aus α,β -Dibrom-zimtsäure: 31 g α,β -Dibrom-zimtsäure, in 200 ccm Aceton gelöst, werden mit 13 g Kaliumcyanid auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, da die Reaktion bei Raumtemperatur nicht von selbst einsetzt. Nach Beendigung der Kohlendioxyd- und Blausäure-Entwicklung destilliert man, wobei zunächst Aceton, dann ω -Brom-styrol übergeht (Schmp. 7°; Sdp.₂₀ 108°, Sdp.₇₄₀ 219–221°, unter geringer Zersetzung).

C_8H_7Br (183.1) Ber. C 52.45 H 3.82 Br 43.71 Gef. C 52.41 H 3.90 Br 43.37.

Die Umsetzung der α,β -Dibrom-zimtsäure zu ω -Brom-styrol dauert unter den angegebenen Bedingungen etwa 4 Stdn. Bricht man jedoch die Reaktion schon nach 2 Stdn. ab, so findet man neben ω -Brom-styrol noch eine zweite Verbindung, die stickstoffhaltig ist und sicherlich eine Zwischenstufe darstellt; denn je länger man die Mischung reagieren

²⁾ Siehe etwa A. Baeyer u. C. Pape, B. 17, 447 [1884]; C. S. Marvel u. E. M. McColm, Org. Syntheses, S. 521 [1932] für die beiden angegebenen Beispiele.

läßt, um so größer wird die Ausbeute an ω -Brom-styrol und um so geringer an der stickstoffhaltigen Verbindung. Durch Vak.-Destillation gelang eine, wenn auch nicht quantitative Trennung beider Verbindungen. Eine solche ist schwer möglich, da die stickstoffhaltige Verbindung unter Abgabe von Blausäure leicht in ω -Brom-styrol übergeht. Vermutlich handelt es sich um [2-Brom-1-cyan-äthyl]-benzol, worauf auch die Analysenergebnisse hindeuten.

C_9H_8NBr (210.1) Ber. C 51.4 H 3.8 N 6.7 Br 38.1 Gef. C 52.2 H 4.2 N 7.2 Br 37.3.

ω -Nitro-styrol aus [1.2-Dibrom-2-nitro-äthyl]-benzol: 40 g [1.2-Dibrom-2-nitro-äthyl]-benzol, gelöst in 200 ccm feuchtem Chloroform oder 300 ccm Aceton werden unter Hydrochinonzugabe mit 18 g Kaliumcyanid versetzt und auf dem Wasserbad 3 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten filtriert man, destilliert das Lösungsmittel ab, löst die zurückgebliebene zähe braune Flüssigkeit, die u. U. krystallin erstarrt, in Methanol, reinigt mit Entfärbungskohle, filtriert und läßt das ω -Nitro-styrol auskrystallisieren, das nach nochmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 57° zeigt. Löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aceton.

$C_8H_7O_2N$ (149.1) Ber. C 64.43 H 4.69 N 9.39 Gef. C 64.21 H 4.88 N 9.50.

Verwendet man als Lösungsmittel Methanol statt Chloroform oder Aceton, so erhält man ein flüssiges Reaktionsprodukt, das durch mehrmaliges fraktioniertes Ausfrieren in eine krystallisierte (Schmp. 57°) und eine flüssige Verbindung (Sdp.₁₄ 156°) getrennt wird. Die krystallisierte Verbindung ist nach Aussehen, Schmelzpunkt und Analyse ω -Nitro-styrol, die flüssige, i. Vak. nochmals destillierte Verbindung, deren völlige Reinigung allerdings nicht ganz gelang, [2-Brom-2-nitro-1-methoxy-äthyl]-benzol.

$C_9H_{10}O_3NBr$ (260.1) Ber. C 41.54 H 3.85 N 5.38 Br 30.77 OCH_3 1.15

Gef. C 42.04 H 4.09 N 5.66 Br 29.90 OCH_3 0.94 (Zeisel).

Dimethoxy-chlorvinyl-arsin aus Dichlor-chlorvinyl-arsin: 42 g Dichlor-chlorvinyl-arsin, gelöst in 400 ccm Methanol, werden mit 40 g Kaliumcyanid 4–5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert, destilliert Methanol ab und destilliert i. Vak. die verbliebene blaßgelbliche Flüssigkeit. Blaßgelblich, leicht beweglich, stechend riechend; Sdp.₁₃ 73° .

$C_4H_6O_2ClAs$ (198.5) Ber. C 24.18 H 4.06 Cl 17.87 As 37.75

Gef. C 23.67 H 3.96 Cl 17.61 As 38.03.

[1.2-Dibrom-äthyl]-benzol wurde mit Kaliumcyanid in Chloroform- bzw. Aceton- bzw. Methanol-Lösung unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren und Abziehen des Lösungsmittels wurde in allen Fällen das Ausgangsprodukt wieder erhalten. Der abfiltrierte feste Rückstand bestand aus Kaliumcyanid und enthielt kein Kaliumbromid. Eine Umsetzung fand unter diesen Bedingungen also nicht statt.

26. Rudolf Kohlhaas: Der Feinbau des 4,4'-Dioxy-diphenylsulfid-dekamethylenäthers*).

(Aus Leuna, Kr. Merseburg, eingegangen am 17. Oktober 1949.)

Aus einer Röntgenuntersuchung wird eine wahrscheinliche Struktur für den krystallisierten 4,4'-Dioxy-diphenylsulfid-dekamethylen-äther abgeleitet und beschrieben.

Vor einiger Zeit hat A. Lüttringhaus¹⁾ ein einfaches Verfahren zur Verknüpfung von aromatischen Ringen mit aliphatischen Ketten zu Ringsystemen

*) Die experimentelle Arbeit wurde vor längerer Zeit im vormaligen Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem ausgeführt.

¹⁾ Naturwiss. 30, 40 [1942] (Überblick).