

verflüssigten sich fast augenblicklich. Als wir Mangan erhitzen, überzog sich der ganze Kolben rasch mit einem starken Metallspiegel.

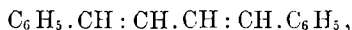
Wie günstig das hohe Vakuum der Wärmeentwicklung ist, erhellt aus Versuchen, bei welchen wir die Lötstelle eines Thermoelements frei, also ohne Unterlage, in den Mittelpunkt des Kolbens brachten und ihre Temperatur maßen. Während im Vakuum 1030° erzielt wurden, stieg die Temperatur, sobald das Gefäß mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt war, unter sonst gleichen Verhältnissen nicht über 675°<sup>1)</sup>.

Der Erfolg dieser ersten Versuche ist so ermutigend, daß wir beabsichtigen, sie in viel größerem Maßstabe und mit verbesserten Hilfsmitteln zu wiederholen<sup>2)</sup>. Die Linse wird dabei vielleicht zweckmäßigerweise durch einen Hohlspiegel zu ersetzen sein, welcher billiger ist und weniger Wärme absorbiert. Da uns leider äußere Umstände zwingen, die Fortsetzung der Experimente etwas hinauszuschieben, veröffentlichen wir schon heute diese vorläufige Mitteilung.

#### 426. F. Straus: Über den Verlauf der Bromaddition an konjugierte Äthylenbindungen.

(Eingegangen am 10. Juli 1909.)

Bei Gelegenheit von Oxydationsversuchen, die ich nach der Methode von Harries mit Ozon ausführte, habe ich bereits vor längerer Zeit versucht, ob es nicht möglich sei, mit dieser eleganten Methode die Konstitution des Dibromids des symmetrischen Diphenylbutadiens,



exakt festzustellen<sup>3)</sup>. Obwohl Thiele<sup>4)</sup> in seiner großen Annalenarbeit nur vergebliche Versuche zu dieser Frage mitteilt, scheint, offenbar unter dem zwingenden Eindruck seiner theoretischen Vorstellungen,

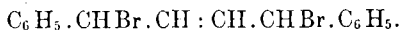
<sup>1)</sup> Bei höheren Temperaturen wird die Differenz wegen der starken Zunahme der Strahlung allerdings nicht so groß sein.

<sup>2)</sup> Es soll dann auch geprüft werden, ob sich etwa statt der Sonne ein sehr starker Lichtbogen mit ähnlichem Erfolge benutzen läßt.

<sup>3)</sup> Die Publikation der vorliegenden Arbeit hat sich durch andere Arbeiten verzögert. Sie war in der Hauptsache abgeschlossen, ehe die Wieland'sche Arbeit über die Addition von Stickstoffdioxid an Diphenylbutadien erschien, die sich ebenfalls des Ozons zur Konstitutionsbestimmung des Diphenyl-dinitrobutens bedient. (Ann. d. Chem. **360**, 303.)

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **306**, 208.

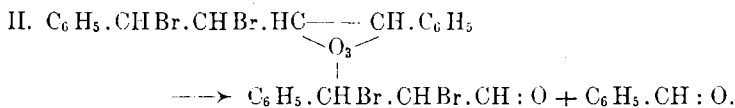
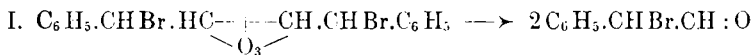
der symmetrische Verlauf dieses Additionsvorganges als feststehend in die Literatur übergegangen zu sein. Danach verlief die Addition in 1.4-Stellung:



Ich bin selbst gelegentlich einer Arbeit über das Diphenyl-diacetylen und seine Reduktionsprodukte<sup>1)</sup> auf das erwähnte Bromid gestoßen<sup>2)</sup>; die dort gemachten Beobachtungen stellten den ersten Fall einer 1.4-Addition von Halogenwasserstoff dar, wenn die symmetrische Konstitution des Diphenylbutadien-dibromids feststand; es wurden daher damals erneute Versuche zu dieser Frage von mir in Aussicht gestellt.

Da allen Reaktionen, bei welchen Halogenwasserstoff abgespalten wird, für die Konstitutionsbestimmung ungesättigter Bromide nur ein sehr zweifelhafter Wert zukommt, blieb als einziger einwandfreier Weg die oxydative Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung, wie sie z. B. Thiele bei den Bromiden der rein aliphatischen Diäthylene<sup>3)</sup> durchgeführt hat. Das Dibromid widersteht aber allen Versuchen, es mit den üblichen Oxydationsmitteln, wie Permanganat oder Chromsäure, in ihren verschiedensten Anwendungsformen, zu spalten; der Grund liegt in der relativ großen Beständigkeit des Bromids gegen oxydative Eingriffe und seinen ungünstigen Löslichkeitsverhältnissen, da hydroxylhaltige Lösungsmittel, mit denen sofort Umsetzung eintritt, nicht in Frage kommen; störend wirkt auch die Neigung, Halogen bezw. Halogenwasserstoff abzuspalten, die ein Arbeiten bei höherer Temperatur ausschließt. Erst die Verwendung des Ozons ermöglichte es, der Schwierigkeiten Herr zu werden und die Konstitutionsfrage in einem allerdings überraschenden Sinne zu lösen.

Die beiden für das Ozonid überhaupt möglichen Konstitutionsformeln lassen beide die Entstehung eines Monoozonids erwarten. Bei der Spaltung mit Wasser müssen im Fall I zwei Moleküle Monobromphenylacetaldehyd, im Fall II Zimtaldehyddibromid neben Benzaldehyd entstehen.



Die Spaltung verläuft nach Gleichung II, d. h. die Addition der Bromatome findet in 1.2-Stellung statt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **342**, 205.      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **306**, 208.

<sup>3)</sup> Vergl. Ann. d. Chem. **308**, 333, und **314**, 295.

Das Dibromid des Zimtaldehyds zeigt wenig erquickliche Eigenschaften; dagegen ist der in glatter Reaktion daraus entstehende Monobromzimtaldehyd,  $C_6H_5 \cdot CH : CHBr \cdot CHO$ <sup>1)</sup>, durch ein enormes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. In dieser Form wurde daher das Dibromid unter den Spaltungsprodukten nachgewiesen und bei den quantitativ durchgeführten Versuchen zur Wägung gebracht. Für die Anwendung des Ozons zur Konstitutionsbestimmung ungesättigter Bromide liegen meines Wissens Beispiele nicht vor. Der qualitative Nachweis der von der Gleichung geforderten Spaltungsstücke bietet keine Schwierigkeiten. Handelt es sich aber darum, die Oxydation möglichst glatt zu leiten und die Spaltungsstücke möglichst quantitativ zu bestimmen, wie es mir bei der prinzipiellen Bedeutung des Additionsverlaufs durchaus notwendig erschien, so ist man an das Einhalten subtiler Bedingungen gebunden, die, als Resultat vieler Versuche, im experimentellen Teil ausführlich beschrieben sind. Die quantitative Aufarbeitung der Spaltungsstücke gestaltet sich relativ einfach: das Ozonid wird mit feuchter Kohlensäure gespalten und die gesamten Spaltstücke mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung behandelt; dadurch wird Zimtaldehyddibromid glatt in Monobromzimtaldehyd übergeführt. Saure und neutrale Produkte werden getrennt und aus diesen der umkrystallisierte Monobromzimtaldehyd durch seine gesättigte, methylalkoholische Lösung quantitativ abgetrennt. Der dadurch überschüssig zugeführte Aldehyd ist von anderen Reaktionsprodukten von Aldehydcharakter leicht auf Grund der Eigenschaft zu trennen, daß seine Bisulfitverbindung sich in eine wasserlösliche, alkalibeständige Sulfonsäure umlagert. Schließlich wird mit Bisulfit in Aldehyde und sonstige neutrale Reaktionsprodukte geschieden.

Monobromzimtaldehyd als wichtigstes Spaltstück wurde so in einer Ausbeute von 61 % der Theorie isoliert. Harries gibt bereits an, daß bei den Spaltungen der Ozonide neben den Aldehyden stets auch die zugehörigen Säuren entstehen. Diese Oxydation trifft im vorliegenden Falle den Benzaldehyd stärker wie das Zimtaldehyddibromid. Benzoesäure tritt in reichlicher Menge auf. Zimtsäuredibromid unterliegt natürlich bei der gewählten Aufarbeitungsmethode ebenfalls der Wirkung des Natriumacetats, wodurch es nach dem bekannten Reaktionsschema für die Dibromide  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Säuren fast quantitativ in  $\beta$ -Bromstyrol übergeführt wird:



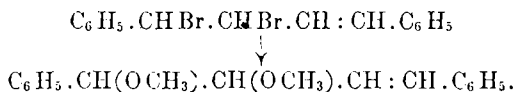
Sein Nachweis zwingt zu den gleichen Schlüssen für die Konstitution des Dibromids wie die Isolierung des Monobromzimtaldehyds; die Ausbeute an Aldehyd erreicht 74 % der Theorie, wenn man

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1815 [1884].

die gleichzeitig isolierte Menge Bromstyrol mit in Anrechnung bringt. Übrigens war der charakteristische Geruch der Spaltungsprodukte nach Bromstyrol der erste Fingerzeig für den Verlauf der Oxydation.

Das kristallisierte Diphenylbutadiendibromid ist nicht das einzige Produkt der Bromierung des Kohlenwasserstoffs; nach den Angaben von Thiele und Schleußner<sup>1)</sup> bleibt in der Lauge ein zweites flüssiges Dibromid gelöst. Es schien mir wichtig, festzustellen, ob dieses vielleicht seine Entstehung einer Addition von Brom in 1.4-Stellung verdanke, also so konstituiert sei, wie es bisher für das feste Dibromid angenommen wurde. Trennt man durch Ausfrieren die noch gelösten Teile des festen Dibromids möglichst ab, so bleibt schließlich ein Öl von dem Bromgehalt des Dibromids, das direkt der Oxydation mit Ozon unterworfen wurde. Auch hierbei konnte Monobromzimaldehyd und Bromstyrol aus den Spaltungsstücken isoliert werden. Legt man die Durchschnittsausbeuten an diesen Körpern aus zahlreichen Oxydationen zugrunde, so berechnet sich, daß höchstens ein Anteil von 4 % in dem gesamten Bromidgemisch als 1.4-Dibromid vorliegen könnte. Dafür oder dagegen experimentell Beweise beizubringen, dürfte kaum möglich sein, so daß man sich mit der Feststellung begnügen muß, daß 96 % des Kohlenwasserstoffs Brom in 1.2-Stellung addieren. Damit stimmt überein, daß das flüssige Bromid am Licht so gut wie vollständig in das feste Isomere übergeht.

Die Bromatome im Diphenylbutadien-dibromid tauschen sich ganz auffallend leicht aus; bei kurzem Aufkochen mit Methylalkohol werden beide durch den Methoxylrest ersetzt. Unter der Voraussetzung, daß es sich um einen glatten Austausch handelt, käme dem entstehenden Körper die Konstitution eines 1.4-Diphenyl-1.2-dimethoxy-3-butens zu:



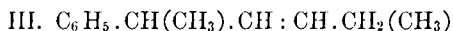
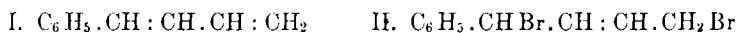
Auf diese unerwartete Eigenschaft des Bromids dürfte zum Teil die Vergeblichkeit früherer Versuche zurückzuführen sein, kristallisierte Austauschprodukte zu erhalten und mit ihnen den Konstitutionsbeweis zu führen; da hierbei meist in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln gearbeitet wurde, mußten Gemische entstehen. Die Erklärung für das Verhalten der Halogenatome ist für das eine in der  $\alpha$ -Stellung zum Phenylkern, für das zweite in der  $\alpha$ -Stellung zu einem Cinnamenylrest zu suchen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **306**, 200.

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte **39**, 2986 [1906].

Über die Bindungsverhältnisse im Molekül des Diphenylbutadiens haben kürzlich Wieland und Stenzl<sup>1)</sup> Betrachtungen veröffentlicht, wonach der Kohlenwasserstoff »als ein System von stark gesättigtem, nahezu aromatischem Habitus, als ein gleichsam offenes Benzol« erscheine. Umgekehrt sollen Dibromid und Dinitrokörper mit partiell hydrierten, aromatischen Kernen verglichen werden. Mir scheint diese Auffassung wenig vereinbar mit dem Verhalten eines Kohlenwasserstoffs, der in der Kälte von Natriumamalgam reduziert wird<sup>2)</sup> und Brom auffallend leicht, im Dunkeln und bei tiefer Temperatur momentan, addiert, bei beiden Reaktionen sich also ungesättigter verhält wie z. B. Stilben. Wieland und Stenzl begründen ihre Ansicht mit den Reaktionen des Dinitrokörpers, bei dem die addierten Nitrogruppen leicht ohne Ersatz wieder abgespalten werden können und eine sehr leicht als salpetrige Säure austritt, beides Reaktionen, die sich bei dem Bromid analog und gleich leicht realisieren lassen. Es ist aber ebensowenig berechtigt, daraus den erwähnten Schluß auf die Bindungsart des Kohlenwasserstoffs zu ziehen, wie z. B. aus dem leichten Verlauf der gleichen Reaktionen bei Additionsprodukten  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen gefolgert werden darf, daß diese gesättigter sind, als ihre Anlagerungsprodukte. Die Analogie für das Verhalten dieser Butenderivate ist darin zu suchen, daß Brom- bzw. Nitrogruppen wie Wasserstoffatome unter dem auflockernden Einfluß  $\alpha$ -ständiger Phenyl- bzw. Cinnamylreste stehen. Will man eine Erklärung geben, so ist sie in der starken Beanspruchung der Affinität der Methylkohlenstoffatome durch die Phenylgruppen zu suchen, also der gleichen Erscheinung, die schließlich zu dem abnorm reagierenden Triphenylchloromethan führt.

Das Dibromid des Monophenylbutadiens (I) hat vor einiger



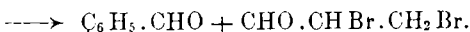
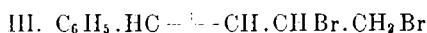
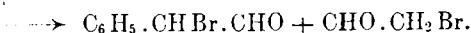
Zeit Riiber<sup>3)</sup> untersucht und ihm auf Grund der Konstitution eines Dimethylkörpers (III), den er durch Umsetzung mit Zinkmethyl bei höherer Temperatur erhielt, die symmetrische Formel II zugeteilt. Es scheint wenig wahrscheinlich, wenn man die beiden phenylierten Butadiene vergleicht, daß dem symmetrisch gebauten Molekül ein asymmetrischer Verlauf der Addition zukommt und umgekehrt. Die Riibersche Formel wurde daher durch die Spaltung mit Ozon kontrolliert. In diesem Fall ergeben sich drei Möglichkeiten für das ent-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **360**, 306.

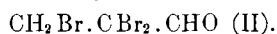
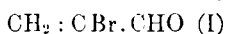
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **342**, 257.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 1404 [1906].

stehende Bromid, denen verschiedene Spaltstücke des Ozonids entsprechen:



Der Versuch ergab Benzaldehyd bzw. Benzoesäure und ein zweites Bruchstück von den Reaktionen eines bromhaltigen Aldehyds der aliphatischen Reihe; seine Identifizierung unterblieb nach zahlreichen vergeblichen Versuchen. Da demnach Bromid und Spaltung durch Schema III wiedergegeben werden, mußte Acroleindibromid vorliegen, das durch Destillation von beigemengtem Benzaldehyd nicht zu trennen ist. Eine Möglichkeit zu einer Identifizierung böte das Verhalten des Monobromacroleins<sup>1)</sup> (I), dessen Dibromid (II) ein schön krystallisierendes Hydrat liefert.



Die Überführung des Dibromids in den Monobromaldehyd verlangt Einhaltung der von Piloty ausgearbeiteten Bedingungen, verläuft dann aber recht glatt. Dahingehende Versuche mit größeren Mengen der Spaltungsprodukte des Ozonids scheiterten an dem Auftreten überaus heftiger Explosionen, die jedesmal eintraten, wenn der Aldehyd mit Dampf abgeblasen werden sollte. Ähnliche Erfahrungen hat kürzlich auch Harries<sup>2)</sup> bei Ozonspaltungen beobachtet, bei denen aliphatische Bruchstücke entstehen.

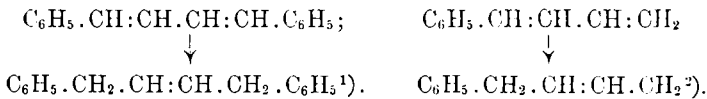
Das untersuchte feste Dibromid des Monophenylbutadiens ist fast das ausschließliche Produkt der Bromierung, so daß die Addition hier so gut wie vollständig in 3.4-Stellung erfolgt. Das abweichende Resultat von Riiber findet seine Erklärung vermutlich darin, daß die Umsetzung des Bromids mit Zinkalkyl kompliziert verläuft und keinen einfachen Austausch darstellt, da über die Konstitution des Dimethylderivats selbst Zweifel nicht bestehen können.

Die Aufklärung des Verlaufs der Bromaddition an die beiden phenylierten Butadiene erlaubt einige Schlüsse allgemeinerer Natur über

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 1385 [1898].

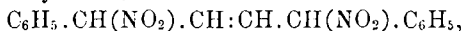
<sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 162 [1909].

den Additionsvorgang an konjugierte Äthylenbindungen. Beide in Frage stehenden Kohlenwasserstoffe addieren Wasserstoff in 1.4-Stellung:



Dieser Unterschied nach der Natur des Addenden gilt nicht nur für den speziellen Fall; ganz allgemein fügt sich in den bis jetzt untersuchten zahlreichen Fällen die Wasserstoffaddition den Forderungen der Thieleschen Theorie. Dagegen läßt sich, da auch das 1.4-Dibromid des Butadiens<sup>3)</sup> als einfachsten Diäthylens von einem 1.2-Dibromid in erheblicher Menge begleitet wird<sup>4)</sup>, unsere Kenntnis über die Halogenaddition an Körper mit zwei konjugierten Äthylenbindungen dahin zusammenfassen: Es kann 1.4-Addition eintreten, es ist aber nicht die Regel. Bis jetzt ist kein Fall bekannt, wo, wenigstens in offener Kette<sup>5)</sup>, ausschließlich die Addition in 1.4-Stellung erfolgt. Es bleibt die betrübende Aussicht, daß wir bei Beurteilung der Stellung eintretender Halogene nach wie vor auf eine eingehende Konstitutionsbestimmung in jedem einzelnen Fall angewiesen sind.

Eine weitere Frage ist, inwiefern durch diesen Gegensatz im Verhalten des Wasserstoffs und des Broms zu einem vollkommen symmetrisch gebauten Molekül die Grundlagen der Thieleschen Theorie über das Vorhandensein von Affinitätsresten und der Möglichkeit ihres mehr oder weniger vollständigen inneren Ausgleichs berührt werden. Die Vorstellungen erweisen sich fortgesetzt für das Verständnis der ungesättigten Verbindungen brauchbar und haben sich vor allem in der Erklärung des Verhaltens aromatischer Kerne so trefflich bewährt, daß es richtiger scheint, die Frage dahin zu stellen, ob sich nicht für das abweichende Verhalten des Broms eine Erklärung finden läßt. Einen Fingerzeig gibt der von Wieland geführte Nachweis<sup>6)</sup>, daß das Additionsprodukt von Stickstoffdioxid an Diphenylbutadien ein 1.4-Dinitro-diphenylbuten,



ist. Während Wieland in seinen Arbeiten über die Addition von

1) Ann. d. Chem. **342**, 213.    2) Diese Berichte **37**, 2311 [1904].

3) Ann. d. Chem. **308**, 333.

4) Zusage einer Privatmitteilung von Prof. Thiele.

5) Die Dibromide des Cyclopentadiens sind nach den Untersuchungen von Thiele beide 1.4-Dibromide. Vergl. Ann. d. Chem. **314**, 296.

6) loc. cit.

Stickoxyden an ungesättigte Verbindungen sonst vielfach auf den Parallelismus der Nitrogruppe mit den Halogenen hinweisen konnte<sup>1)</sup>, schließt sich also hier die Gruppe  $\text{NO}_2$  in ihrem Verhalten bei der Addition dem Wasserstoff an. Die Gruppe  $\text{NO}_2$  gehört sicher ebenso zu den elektronegativen Addenden wie Halogen. Damit wird jeder Versuch ausgeschlossen, den verschiedenen Additionsverlauf auf den verschiedenen elektrochemischen Charakter des Addenden und der einzelnen Gruppen des addierenden Moleküls zurückzuführen, wie es von Michael<sup>2)</sup> und Hinrichsen<sup>3)</sup> geschehen ist. Der Unterschied scheint mir darin zu liegen, daß Wasserstoff bei der Reduktion atomistisch zur Einwirkung kommt und auch Stickstoffdioxid in den organischen Lösungsmitteln als einfaches Molekül vorhanden ist, es sich also in beiden Fällen um Addenden handelt, die bereits in die einzelnen, an verschiedenen Stellen eintretenden Bruchstücke gespalten sind. Umgekehrt lassen sich manche Erfahrungen bei der Addition der Halogene besser damit erklären, daß die Halogene sich zunächst molekular addieren<sup>4)</sup>, und Dissoziation und Umlagerung zu dem eigentlichen gesättigteren Additionsprodukt erst sekundäre Vorgänge sind. Maßgebend für den Eintritt der Halogenatome ist danach nicht die Affinitätsverteilung im unveränderten Molekül des Addenden, sondern die freien Affinitätsreste in dem Doppelmolekül des primären Additionsprodukts. Damit ließe sich die verschiedene Konstitution der endgültigen Additionsprodukte auf einen verschiedenen Verlauf des Additionsvorgangs selbst zurückführen. Es dürfte schwierig, aber nicht aussichtslos sein, dafür experimentelles Material beizuschaffen. Vorläufig haben wir nur bei der Addition von Wasserstoff Anhaltspunkte, wo die Pinakobildung gewisse Einblicke gewährt.

### Experimentelles.

#### Apparatur.

Zur Darstellung des Ozons diente anfangs ein mittelgroßer Induktor, der, mit Wehnelt-Unterbrecher und Selbstinduktionswiderstand betrieben, die im vorliegenden Fall unbedingt notwendige Regulierung der Ozonkonzentration durch die Stärke des Primärstroms erlaubte. Später stand mir ein Transformator von Siemens & Halske zur Verfügung, der unmittelbar an die städtische Wechselstromleitung (123—125 Volt Spannung, 50 Wechsel) angeschlossen wurde. (Sekundärspannung: 10000 Volt, bei 110 Volt Primärspannung.) In Er-

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Ann. d. Chem. **328**, 162.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. **68**, 487.      <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **336**, 184.

<sup>4)</sup> Vergl. dazu auch Michael, Journ. f. prakt. Chem. **68**, 512.



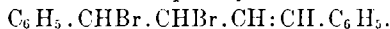
gänzung der Angaben von Harries<sup>1)</sup> möchte ich bemerken, daß man durch Änderung der Klemmenspannung des Primärstroms die Ozonkonzentration in der mannigfachsten und, bei Berücksichtigung der Geschwindigkeit des Gasstroms, stets reproduzierbaren Weise variieren kann. Die unten folgende Tabelle enthält einige Bestimmungen. Als Ozonisorator verwendete ich das Modell von C. Desaga mit drei hintereinander geschalteten U-Röhren.

Die Messungen erheben nicht den Anspruch auf Genauigkeit, wie die von Harries (loc. cit.) mitgeteilten. Die Bestimmung geschah titrimetrisch. Die Geschwindigkeit des Gasstroms wurde mit einer Gasuhr als Durchschnitt aus mindestens 2 l gemessen. Der Gasstrom wurde reguliert, der Ozonisorator einige Zeit in Gang gesetzt und Anfang und Ende des Versuchs durch Herstellung bzw. Unterbrechung der möglichst kurz gehaltenen Verbindung zwischen Ozonisorator und Absorptionsgefäß herbeigeführt.

Tempo pro l l	Primär- spannung Volt	Verbrauch Thiosulfat 0.1007-n. ccm	% Ozon
5' 35"	44—45	10.5	1.78
5' 17"	48	21.2	3.58
5' 7"	51—52	26.97	4.56
5' 55"	55	35.67	6.02
5' 10"	60/61	40.57	6.86
5' 3"	75/76	51.12	8.64
5' 40"	90	53.55	9.05
6' 35"	123	62.15	10.50
3' 40"	123	59.7	10.10
1'	123	33.75	5.70

Als Ozonisiergefäß bediente ich mich geräumiger Waschflaschen mit herausnehmbarer, eingeschliffener Glasspirale von Hegershoff in Leipzig.

#### Oxydation des festen Diphenyl-butadien-dibromids,



Kohlenwasserstoff und Dibromid wurden nach der Vorschrift von Thiele und Schleußner<sup>2)</sup> dargestellt. Zum Umkrystallisieren des Bromids ist Tetrachlorkohlenstoff sehr geeignet, der in der Kälte viel weniger löst wie Chloroform. Als Lösungsmittel bei der Ozonisierung diente ebenfalls Tetrachlorkohlenstoff, der durch längeres Schütteln mit methylalkoholischem Kali sorgfältig von Schwefelkohlenstoff befreit war<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 3667 [1906].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **306**, 198.

<sup>3)</sup> So behandelter Tetrachlorkohlenstoff kann zwar durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure von Alkohol befreit werden, es ist aber nicht möglich, wie z. B. beim Chloroform, direkt von den Resten der möglichst

Zu den Versuchen wurde das Bromid (5 g) bei Zimmertemperatur gelöst und unter Durchleiten von Sauerstoff in einer Kältemischung stark gekühlt; da sich hierbei ein großer Teil des Bromids wieder ausscheidet, verstopfen sich ohne den Gasstrom regelmäßig die Zuleitungsrohren. Dann wird unter Lichtabschluß mit Ozon behandelt. Das Bromid geht allmählich in Lösung. Die Oxydation muß sofort abgebrochen werden, sobald die vollkommen klar gewordene Lösung sich wieder schwach zu trüben beginnt; die Lösung ist dann farblos oder zeigt höchstens einen schwach gelblichbraunen Stich. Mit konzentriertem Ozon ist dieser Punkt kaum zu treffen; zur glatten Durchführung der Oxydation wurde daher ein höchstens 3-prozentiges Ozon verwendet. Die Erscheinungen bei einer länger fortgesetzten Behandlung mit Ozon werden später beschrieben. Das noch in der Flüssigkeit gelöste Ozon wurde stets zunächst mittels Durchleiten trockner Kohlensäure entfernt.

Wurde diese Lösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne abdestilliert, so blieb ein farbloser Sirup zurück, der sich nach wenigen Minuten unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung spontan zersetzte; offenbar das gebildete Ozonid. Die oxydierte Lösung wurde daher mit feuchter Kohlensäure 7—8 Stunden behandelt, anfangs unter Kühlung, schließlich bei gewöhnlicher Temperatur; meist blieben die Versuche unter Kohlensäure über Nacht stehen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum hinterblieben die Spaltungsstücke des Ozonids als farbloser Sirup. Man übergießt mit einer Lösung von 8 g Kaliumacetat in 60 ccm Spirit, wobei unter schwacher Selbsterwärmung sich Bromkalium abzuscheiden beginnt, und kocht zur Vollendung der Reaktion eine Stunde in einer Kohlensäureatmosphäre. Die meist schwach braun gewordene Flüssigkeit wird mit Wasser gefällt, mehrmals ausgeäthert, und die ätherische Lösung durch 4—5-maliges Durchschütteln mit verdünnter Sodalösung von sauren Bestandteilen sorgfältig befreit.

Diese Methode der Aufarbeitung wurde gewählt, nachdem verschiedene Beobachtungen es wahrscheinlich gemacht hatten, daß Zimtaldehyd-dibromid eines der Spaltstücke sein werde. Das Dibromid ist von Zincke und v. Hagen<sup>1)</sup> als zersetzlicher, gegen 100° schmelzender Körper beschrieben. Ich konnte ein Bromid von diesen Eigenschaften nie beobachten:

5 g destillierter Zimtaldehyd wurden in reinem Schwefelkohlenstoff mit der berechneten Menge Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstofflösung, bromiert.

---

abgetrennten Säure wegzudestillieren, da stets Zersetzung eintritt. Vielmehr muß mit Wasser entsäuert und dann über Chlorcalcium erneut getrocknet werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1814 [1884].

Das Gefäß stand in kaltem Wasser. Das Brom wurde momentan aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein öliger Rückstand, der rasch zu einer öligen Krystallmasse erstarrte. Mit Ligroin werden 5.6 g farblose Krystalle isoliert, die bei 45–48° schmolzen. Das Ligroin enthält beträchtliche Mengen (4.8 g) eines öligen Bromids. Ganz analog verlief eine Bromierung in Chloroform als Lösungsmittel, nur war das Mengenverhältnis der Bromide zugunsten des öligen verschoben (7 g). Das Dibromid dürfte daher zur Isolierung als solches wenig geeignet sein. Beide Bromide, auch das ölförmige, geben beim Kochen mit Kaliumacetat in Alkohol Monobromzimaldehyd; die Methode ist der von Zincke und v. Hagen angegebenen vorzuziehen. 5 g festes Bromid gaben 3.45 g Rohprodukt; 7 g öliges Bromid 2.9 g umkrystallisiertes Produkt vom Schmp. 70–71°.

Die sauren Oxydationsprodukte. Die vereinigten alkalischen Auszüge wurden angesäuert, mit Natriumsulfat gesättigt und mit Äther erschöpft. Die Säuren blieben beim Abdestillieren des Äthers als schwach braun gefärbte Krystallmasse zurück. Zur Wägung (vergl. die Tabelle) wurden sie im Kaliexsiccator sorgfältig von Essigsäure befreit; sie schmolzen, mit kleinen Abweichungen bei den einzelnen Versuchen, nicht ganz scharf bei 113–116°, meist trat leichtes Sintern schon gegen 100° ein. Aussehen und Mischprobe (Schmp. 117–119 $\frac{1}{2}$ °) zeigten, daß etwas verunreinigte Benzoesäure vorlag. Beim Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt das Rohprodukt zunächst. Es ist schwach halogenhaltig. Um einen ungefähren Anhalt über die Menge halogenhaltiger Verunreinigungen zu gewinnen, wurde ein Rohprodukt (Versuch II der Tabelle, Schmp. 110–116°) analysiert:

0.4730 g Sbst.: 0.0086 g AgBr.

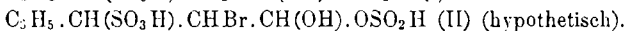
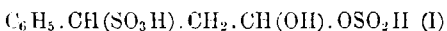
Unter der Annahme, daß es sich um eine Beimengung von Monobromzimsäure handelt, berechnet sich daraus ihre Menge zu 1.4%. Eine Reinigung der Rohsäure gelingt am besten durch fraktionierte Destillation mit Wasserdampf (1.5 g Benzoesäure waren bei einem orientierenden Versuch mit 1.3 l Wasser vollkommen übergegangen). Die Wasserdampfdestillation der Rohsäuren wurde daher unterbrochen, als  $\frac{1}{4}$  l übergegangen waren. Aus dem mit Natriumsulfat gesättigten Destillat isolierte Äther eine farblose Säure, die in glänzenden Blättchen krystallisierte, mit der Kupferperle nur noch minimale Halogenreaktion gab und bei 119 $\frac{1}{2}$ ° schmolz. Mischprobe mit Benzoesäure: 120–121°. Aus den vereinigten Destillationsrückständen mehrerer Versuche konnten auf die gleiche Weise geringe Mengen einer unscharf und viel niedriger schmelzenden Säure isoliert werden, die sich aus Wasser zunächst ölig abschied und merkwürdigerweise kaum mehr Halogen enthielt. Schmp.: 102–108°; ab 80° Sintern.

Die neutralen Oxydationsprodukte. Der von sauren Anteilen befreite Äther hinterläßt einen bräunlichen, öligen Rückstand,

der rasch gut ausgebildete Krystalle absetzt; sie können durch Anreiben mit Methylalkohol von den öligen Beimengungen befreit werden und schmelzen dann bei 70—71.5°. Ihre Identität mit Monobromzimaldehyd (Schmp. 71—72°) wurde durch Mischprobe — Schmp. 70—71.5° — bestätigt. Um die Menge des gebildeten Aldehyds in weiteren Versuchen möglichst quantitativ zu bestimmen, erfolgte die Trennung von den begleitenden Produkten durch eine gesättigte methylalkoholische Lösung des Aldehyds. So sind die Zahlen der Tabelle gewonnen. Die Isolierung der übrigen Reaktionsprodukte im gleichen Versuch wird durch das eigentümliche Verhalten des Monobromzimaldehyds gegen Bisulfit ermöglicht:

Der Aldehyd geht aus ätherischer Lösung nur sehr schwer in wäßriges Bisulfit hinein. Eine Lösung von 3 g in 100 ccm Äther wurde 3-mal mit je 30 ccm käufllichem Bisulfit, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt waren, durchgeschüttelt. Der Äther enthielt noch 2.3 g Aldehyd. Benzaldehyd wird unter den gleichen Bedingungen so gut wie vollständig von Bisulfit aufgenommen.

Wird eine alkoholische Lösung von Monobromzimaldehyd in verdünntes Bisulfit eingegossen, so erhält man eine auch beim Verdünnen mit viel Wasser klar bleibende Lösung. Sie verhält sich wie eine normale Aldehydbisulfitverbindung, regeneriert mit Säuren den Aldehyd, gibt jedoch einen beträchtlichen Teil des Aldehyds beim Durchschütteln mit Äther ab. Versetzt man die Lösung der Bisulfitverbindung jedoch mit Soda, so tritt momentan in der Kälte eine Abscheidung ein, die sich beim Umschütteln sofort wieder löst. In dieser so umgewandelten Lösung sind Aldehyd und Bisulfit in einer Form enthalten, die gegen Kochen mit Soda oder verdünnten Säuren beständig ist. Auch beim einfachen Stehen der Bisulfitverbindung tritt die Umwandlung ein. Vermutlich liegt ein Analogon der sulfozimaldehydschwefligen Säure (I) vor, die von Heusler<sup>1)</sup> beschrieben ist und ähnliche Eigenschaften zeigt.



Auf Grund dieser orientierenden Versuche wurde die Mutterlauge des isolierten Monobromzimaldehyds, die also die übrigen neutralen Oxydationsprodukte neben dem mit der gesättigten Lösung zugeführten Bromzimaldehyd enthielt, in überschüssige verdünnte Bisulfitlösung unter Umschwenken eingegossen (45 ccm käuflliches Bisulfit und 60 ccm Wasser) und solange Sodalösung zugesetzt, bis weiterer Zusatz eine vorübergehende Trübung nicht mehr hervorrief. Dann wurde die soda-alkalische Lösung in einer Kohlensäureatmosphäre erwärmt; um normale Aldehydbisulfitverbindungen zu zersetzen und Aldehyde und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1805 [1891].

sonstige in Bisulfit unlöslich gebliebene neutrale Bestandteile mit Äther extrahiert. Erneutes Ausschütteln mit Bisulfit trennte die Körper von Aldehydnatur ab, die durch Erwärmen mit Alkali in Freiheit gesetzt und mit Äther isoliert werden konnten. Es wurden so geringe Mengen eines Öls erhalten, das durch Überführung in Benzalazin nach der üblichen Weise mit Benzaldehyd identifiziert wurde. Schmelzpunkt des einmal aus Alkohol umkrystallisierten Azins 92.5—93°.

Der Äther enthält schließlich ein bromhaltiges Öl mit dem ausgesprochenen Geruch nach  $\beta$ -Bromstyrol. Da zu einer Siedepunktbestimmung im Vakuum die aus mehreren Versuchen gesammelten Mengen nicht ausreichten, wurden sie durch Wasserdampfdestillation von beim Stehen gebildeten Polymeren getrennt. Dann wurde versucht, das Öl durch Überführung in Bromstyrol-dibromid,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr_2$ , zu identifizieren, das bei 36—37° schmilzt. Brom wurde in Schwefelkohlenstofflösung langsam aufgenommen, genau wie von einem zum Vergleich dargestellten Präparat von  $\beta$ -Bromstyrol, das entstehende Additionsprodukt konnte jedoch nicht zur Krystallisation gebracht werden. Übrigens entsteht auch aus Bromstyrol nicht immer krystallisiertes Bromid. Schließlich wurde das Öl durch Überführung in Phenylacetylen als Bromstyrol charakterisiert. Es wurde in 3 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 2 g gepulvertem Kali im Ölbad zwei Minuten auf 120° erhitzt<sup>1)</sup>. Der gebildete Kohlenwasserstoff verriert sich sofort durch seinen Geruch. Er wurde nach dem Fällen mit Wasser in Äther aufgenommen. Die wäßrige Lösung enthielt reichlich abgespaltenes Halogen; der Äther gab mit den ammoniakalischen Lösungen von Kupferchlorür und Silbernitrat die charakteristischen Niederschläge des Phenylacetylen.

Das Bromstyrol verdankt seine Entstehung der Einwirkung von Kaliumacetat in Alkohol auf Zimtsäuredibromid. Die Methode gibt bessere Ausbeuten wie die bisher gebräuchliche Einwirkung verdünnter Sodalösung und erlaubt eine fast quantitative Überführung der Säure in Bromstyrol.

10 g rohes Zimtsäuredibromid wurden mit 20 g Kaliumacetat in 150 ccm Sprit eine Stunde gekocht. Das gebildete Bromstyrol wurde in der üblichen Weise mit Äther isoliert und mit Sodalösung sorgfältig entsäuert. Ausbeute an Rohprodukt 5.45 g = 91.7 % der Theorie.

Die Mengenverhältnisse, in denen die Oxydationsprodukte bei verschiedenen Versuchen isoliert werden konnten, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **342**, 220.

<sup>2)</sup> Ebenda **308**, 267.

Substanz in g	Bromzimt- aldehyd	Benz- aldehyd	Säuren	Bromstyrol		Gesamt- ausbeute an Aldehyd in % d. Theorie	
				isoliert	ent- sprechend Aldehyd		
I	5	1.5 = 52.08 % (71—72°)	0.1—0.15	1.55	0.38	0.44	67.3
II	5	1.76 = 61.1 %	qualitativ	1.63	0.32	0.37	73.95
III <sup>1)</sup>	5	1.2 = 41.66 %	»	1.27	0.6	0.69	65.6
IV	4	0.1	»	1.13	1.7	1.96	

Versuch I—III repräsentieren drei glatt verlaufene Ozonierungen. Die wirkliche Ausbeute an bromhaltigen Spaltungsprodukten dürfte noch wesentlich besser sein, da selbstverständlich die Isolierung der kleinen Mengen aus den stark verdünnten ätherischen Lösungen nicht ohne Verluste möglich ist. Das gleiche gilt für den isolierten Benzaldehyd. Man sieht, daß die Änderungen in den Ausbeuten an Monobromzimtaldehyd und Bromstyrol korrespondieren.

Bei Versuch IV wurde, unter sonst gleichen Bedingungen, die Behandlung mit Ozon über den Punkt absichtlich fortgesetzt, der oben als scharfes Kriterium für Beendigung der Oxydation beschrieben worden ist. Es wurde 4 Stunden lang 6-prozentiges Ozon, dann noch eine weitere Stunde 10-prozentiges durchgeleitet; klare Lösung war bereits nach einer Stunde erfolgt. Die Flüssigkeit färbte sich dabei stark braunrot von ausgeschiedenem Brom (Entfärbung beim Schütteln mit schwefliger Säure) und war von einer flockigen Trübung erfüllt, die sich beim Behandeln mit feuchter Kohlensäure als zähe Schmiere an der Spirale des Absorptionsgefäßes absetzte. Die weitere Aufarbeitung war die übliche. Monobromzimtaldehyd tritt gegenüber Bromstyrol unter den Spaltungsprodukten fast vollständig zurück; es muß also in der Hauptsache Zimtsäuredibromid entstanden sein.

Flüssiges Diphenyl-butadien-dibromid,



20.6 g reinstes Diphenylbutadien (Schmp. 152—152 $\frac{1}{2}$ °) wurden im Dunkeln unter Kühlung mit kaltem Wasser und mit Anwendung

<sup>1)</sup> Ber. für 5 g Dibromid: 2.88 g Monobromzimtaldehyd und 1.67 g Benzoesäure.

eines Rührers in zwei Portionen bromiert, bis die Bromfarbe eben stand. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum bleibende krystallisierte Rückstand wurde mit Petroläther (Sdp. 40—60°) angerieben und gab aus beiden Portionen 28.3 g des festen Dibromids vom Schmp. 149° (Zers.) Für die angewendete Menge des Kohlenwasserstoffs berechnet sich 36.6 g. Die vereinigten Petrolätherlaugen hinterließen beim Abdestillieren im Vakuum 7.95 g eines bräunlichen Öls, das 20 Stunden an der Pumpe blieb und, da eine völlige Reinigung ausgeschlossen war, roh analysiert wurde. Es war nach dieser Zeit zu einer halbfesten Masse erstarrt.

I. 0.2112 g Sbst.: 0.2073 g AgBr. — II. 0.2065 g Sbst.: 0.2098 g AgBr.  
 $C_{16}H_{14}Br_2$ . Ber. Br 43.71. Gef. Br I. 41.77, II. 43.23.

Die schlechte Übereinstimmung der Analysenresultate ist verständlich, da die Substanz nicht homogen war.

Bei längerem Liegen am Licht geht dieses Rohbromid fast vollständig in das feste Diphenylbutadiendibromid über; dadurch wird sehr wahrscheinlich, daß beide Bromide strukturidentisch und stereoisomer sind:

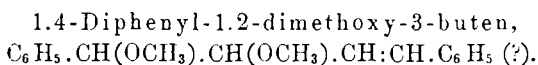
1 g blieb 24 Stunden am Licht liegen. Durch Aufnehmen in Tetrachlorkohlenstoff wurden 0.3 g festes Dibromid isoliert (Schmp. 149°, Zers.). Der Mutterlaugenrückstand wurde weitere 3 Tage dem Licht ausgesetzt und gab, auf die gleiche Weise behandelt, 0.45 g schwach gelbliches Dibromid vom Schmp. 146° (Zers.). Auch diese Lauge gab noch einen teilweise krystallisierten Rückstand.

#### Oxydation des flüssigen Dibromids.

Verwendet wurden 5.55 g des analysierten Rohbromids. Beim Aufnehmen in Tetrachlorkohlenstoff blieb 1 g festes Dibromid zurück (Schmp. 143—149°, Zers.), so daß schließlich 4.55 g der Behandlung mit Ozon unterworfen wurden. Die Durchführung und Aufarbeitung der Oxydation erfolgte genau nach den Vorschriften, die für die Spaltung des festen Bromids oben als die günstigsten mitgeteilt sind. Leider wurde versehentlich die Einwirkung des Ozons etwas zu spät unterbrochen, so daß die Substanz schwach überozonisiert ist und die Ausbeuten an den Spaltungsprodukten unter Berücksichtigung der dadurch bewirkten Verschiebung beurteilt werden müssen. Isoliert wurden an neutralen Bestandteilen: 0.72 g Monobromzimtaldehyd, Schmp. 71—72°. Geringe Mengen Benzaldehyd, die nur durch den Geruch identifiziert wurden, und 0.57 g eines bromhaltigen, ungesättigten Öls; mit Kali und Alkohol in der früher beschriebenen Weise behandelt, spaltete es reichlich Bromwasserstoff ab und lieferte Phenylacetylen (identifiziert durch den charakteristischen Geruch und die Nieder-

schläge mit ammoniakalischer Kupferchlorür- und Silbernitratlösung). Die Menge der Säuren betrug 1 g; das Rohprodukt gab schwache Halogenreaktion und schmolz bei 112—116°. 0.9 g gaben, mit Wasserdampf gereinigt, 0.6 g Benzoesäure (Schmp. 119—120°; Mischprobe 120—121°).

Es werden also genau die gleichen Oxydationsprodukte wie bei der Spaltung des festen Bromids erhalten. Rechnet man die isolierte Menge Bromistyrol auf Monobromzimtaldehyd um, so ergibt der Versuch eine Ausbeute an Aldehyd von 1.39 g. Verglichen mit der Durchschnittsausbeute, die sich aus der oben mitgeteilten Tabelle (Versuch I—III) für die Oxydation des festen Bromids zu 1.81 g berechnet, gibt demnach der Versuch keine Auskunft über 1.52 g des gesamten Rohprodukts an flüssigem Bromid. Es entspricht das = 4.1 % der theoretischen Ausbeute an Dibromid aus der zur Bromierung verwendeten Menge des Kohlenwasserstoffs.



6 g festes Diphenylbutadiendibromid werden mit 200 ccm Methylalkohol auf lebhaft siedendem Wasserbad unter Umschwenken erhitzt. Sobald der Alkohol ins Sieden kommt, geht das Bromid in Lösung. Man kocht höchstens noch 1—2 Minuten, kühlt ab, gießt in Wasser und isoliert mit Äther. Das Rohprodukt krystallisiert spontan, wenn der Alkohol durch Waschen mit Wasser sorgfältig entfernt war und die konzentrierte, ätherische Lösung im Vakuum vollends zur Trockne destilliert wird; es stellt eine etwas ölige, weiße Krystallmasse dar, die auf Ton gut abgepreßt wird und dann bei ca. 54° schmilzt. Ausbeute 80 % der Theorie. Zur weiteren Reinigung löst man in heißem Petroäther (Sdp. 25—40°), konzentriert ziemlich stark und läßt im verschlossenen Gefäß krystallisieren. Harte, schneeweiße, sternförmig angeordnete Prismen, die nach öfterem Umkrystallisieren scharf bei 61° schmelzen. Die Reinigung ist mit ziemlichen Verlusten verbunden, so daß die Ausbeute an reinem Produkt vom Schmp. 59—61° 55 % der Theorie nicht übersteigt.

0.1581 g Stst.: 0.4659 g CO<sub>2</sub>, 0.1019 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.59, H 7.45.

Gef. » 80.37, » 7.21.

Zur quantitativen Bestimmung des abgespaltenen Bromwasserstoffs wurde die Reaktion bei Gegenwart von gefällttem Calciumcarbonat durchgeführt:

Die abgewogene Menge Bromid wurde zu einer Aufschlämmung von 1.5 g Calciumcarbonat in 30 ccm Methylalkohol gegeben und 15 Minuten im



Kochen gehalten; dann wurde mit Wasser gefällt, ausgeäthert und der Bromwasserstoff mit Silber gefällt.

I. 0.4651 g Sbst.: 0.4640 g AgBr. — II. 0.5415 g Sbst.: 0.5357 g AgBr.

$C_{16}H_{14}Br_2$ . Ber. Br 43.71. Gef. Br I. 42.45, II. 42.10.

Bei Versuch II betrug die Menge des Carbonats 2.5 g; auch wurde etwas länger erhitzt. Die Verluste dürften auf eine unvermeidliche Bildung von Brommethyl zurückzuführen sein.

Mit Natriummethylat (0.207 g Natrium = ca. 7 Atome in 25 ccm Methylalkohol) verläuft die Umsetzung weit weniger vollständig.

0.4623 g Sbst.: 0.3840 g AgBr = 35.35 % Br.

Vermutlich tritt hierbei eine Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Molekül des Bromids allein mehr in den Vordergrund, die zu einem Monobrom-diphenyl-butadien führen müßte, dessen Halogenatom neben einer Doppelbindung des doppelten Austauschs nicht fähig sein würde.

#### Dibromid des Mono-phenyl-butadiens



Der Kohlenwasserstoff wurde nach der Vorschrift von Klages<sup>1)</sup> dargestellt. Dabei beobachteten wir, daß das primär entstehende Carbinol häufig schon spontan bei der Destillation im Vakuum Wasser abspaltete und bei einmaliger Wiederholung vollständig in den Kohlenwasserstoff übergegangen war; der Umweg über das Chlorid konnte unterbleiben. Die Ausbeute betrug 26 g aus 52 g Aldehyd. Worauf das verschiedene Verhalten des Carbinols zurückzuführen ist, das bei einzelnen Darstellungen auch uns, den Angaben von Klages entsprechend, unzersetzt im Vakuum überging, konnte nicht ermittelt werden.

Die Bromierung erfolgte nach den Angaben von Riiber<sup>2)</sup>, nur unter Verwendung eines Frankensteinschen Rührers. Die Ausbeute erreicht 90% der Theorie, wobei unberücksichtigt ist, daß das als Nebenprodukt entstehende Öl beim Stehen noch weitere Mengen des festen Bromids abscheidet.

Das Bromid reagiert ebenfalls leicht mit Methylalkohol, doch wird unter den Bedingungen, die beim Diphenyl-butadien-dibromid vollständige Umsetzung erreichen ließen, hier nur wenig über die Hälfte des Broms abgespalten. Es hat den Anschein, als ob nur eines der beiden Bromatome leicht reagiere, was mit der Formel eines 3.4-Dibromids gut übereinstimmt.

Das Bromid wurde mit 1.5 g Calciumcarbonat und 35 ccm Methylalkohol  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht. Die Aufarbeitung entsprach den oben gegebenen Vorschriften.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2650 [1902].    <sup>2)</sup> Ebenda 36, 1404 [1903].

0.4581 g Subst.: 0.3385 g AgBr.

$C_{10}H_{10}Br_2$ . Ber. Br 55.17. Gef. Br 31.43.

#### Oxydation des Monophenyl-butadien-dibromids.

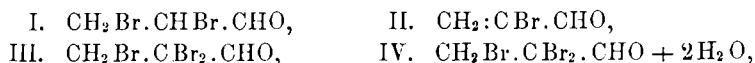
Die Versuche sind, besonders mit Hinsicht auf die Charakterisierung des bromhaltigen Spaltungsstücks, lückenhaft. Da sie in ihrer Gesamtheit die Konstitution des Bromids einwandfrei ergeben, unterblieb eine weitere Ausarbeitung, die bei den entgegenstehenden experimentellen Schwierigkeiten nur unter großen Opfern an Zeit und Material durchführbar sein dürfte.

Zur Oxydation wurde das Bromid in gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in der früher beschriebenen Weise unter Lichtabschluß und in Kältemischung solange mit ca. 4-prozentigem Ozon (Klemmenspannung 46—48 Volt) behandelt, bis die anfangs vollkommen klare und farblose Lösung sich eben trübte. Diese Trübung tritt auch hier ganz plötzlich auf; für 4 g Bromid dauerte die Oxydation 2—2½ Stunden. Oxydiert man länger, so nimmt die Trübung zu, und die Lösung färbt sich allmählich braun. Die Zersetzung des Ozonids erfolgte wie früher durch vielstündiges Durchleiten feuchter Kohlensäure.

I. Bei diesem Versuch mit 4 g Bromid wurden genau die Bedingungen eingehalten, wie sie für die möglichst quantitative Isolierung etwa gebildeten Monobromzimaldehyds bei der Oxydation des Diphenylbutadien-dibromids ermittelt worden sind. Der nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs bleibende Rückstand wurde daher mit 8 g Kaliumacetat in 60 ccm Sprit eine Stunde gekocht und in saure und neutrale Bestandteile in der üblichen Weise geschieden. Die Menge der Säuren, die spontan krystallisierten, betrug 1.3 g. Sie schmolzen, nach dem Aureiben mit wenig Wasser, um eine nach gebromten Fettsäuren riechende Verunreinigung zu entfernen, bei 118—119½° und erwiesen sich durch die Mischprobe (120°) identisch mit Benzoesäure. Die Ausbeute an so gereinigter Säure betrug bei verschiedenen Versuchen 50—60% der Theorie. Die neutralen Spaltprodukte zeigten starke Aldehydreaktion mit ammoniakalisch-alkalischer Silberlösung und fuchsinschweflicher Säure, waren stark halogenhaltig und hatten einen stechenden Geruch neben dem charakteristischen des Benzaldehyds. Feblingsche Lösung wurde in gelinder Wärme stark reduziert. Monobromzimaldehyd schied sich auch nach vieltägigem Stehen trotz Impfens nicht aus. Bei der Sicherheit, mit der dieser Aldehyd selbst in Mengen von wenigen Zehntelgrammen nach der angewandten Methode isoliert werden kann, schließt dieses negative Ergebnis die Konstitution eines

1.2-Dibromids ebenso aus, wie das Auftreten von Benzoesäure und Benzaldehyd unter den Spaltungsprodukten nur mit der Formel eines 3.4-Dibromids vereinbar ist.

II. Auf Grund dieser Resultate wurde eine zweite Reihe von Versuchen in anderer Weise aufgearbeitet, um das bromhaltige Spaltstück zu fassen, das nach den Ergebnissen von Versuch I mit dem Dibromid des Acroleins (I):



identisch sein mußte. Dieses Dibromid siedet bei  $73-76^\circ$  unter 15–16 mm Druck; es dürfte also von Benzaldehyd (Sdp.  $69-70^\circ$  bei 17 mm Druck) durch Destillation kaum zu trennen sein. Nach einer von Piloty und Stock<sup>1)</sup> ausgearbeiteten Methode läßt sich das Dibromid in befriedigender Ausbeute in Monobromacrolein (II) umwandeln, das glatt in einen Tribrompropionaldehyd (III) übergeführt werden kann. Dieser bildet ein schön krystallisierendes Hydrat (IV). Da wir diese Angaben durchaus bestätigt fanden, suchten wir mit größeren Mengen der Zersetzungsprodukte des Ozonids die Pilotysche Reaktionsfolge durchzuführen.

24 g Bromid wurden daher in getrennten Portionen ozonisiert und durch 12–15-stündiges Behandeln mit feuchter Kohlensäure bei Zimmertemperatur zersetzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum möglichst entfernt, die vereinigten Rückstände mit der kochenden Lösung von 20 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser übergossen und im lebhaften Dampfstrom destilliert. Innerhalb 5 Minuten war das vorgeschriebene Volumen, eine wäßrige Flüssigkeit und ein farbloses, schweres Öl übergegangen. Nach einigen weiteren Minuten, die Destillation war unterbrochen worden, erfolgte eine heftige Explosion des Kolbenrückstands. Das übergegangene Öl wurde abgetrennt; es reduzierte, wie auch das wäßrige Destillat, stark Fehlingsche Lösung. Es bestand jedoch zum größten Teil aus Tetrachlorkohlenstoff, der bei der Vakuumdestillation bei gewöhnlicher Temperatur abdestillierte. Dann stieg jedoch das Thermometer, und der geringe Rest (einige Tropfen) ging unter 34 mm Druck bei  $50-55^\circ$  über (Siedepunkt des Monobromacroleins  $53-57^\circ$ , 34 mm); er hatte den charakteristischen stechenden Geruch des Monobromacroleins und addierte in Tetrachlorkohlenstofflösung Brom. Als die Bromfarbe stand, hatte der stechende Geruch einem bromoformähnlichen Platz gemacht, wie ihn der Tribrompropionaldehyd zeigt. Als der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibende Rückstand mit Wasser von  $50^\circ$  behandelt

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 1385 [1898].

wurde, ging ein Teil in Lösung; das ungelöste roch intensiv nach Benzaldehyd; die wäßrige Lösung reduzierte beim Kochen Fehlingsche Lösung, verhielt sich also genau wie das erwartete Hydrat, Krystalle desselben waren aber nicht zu isolieren.

Eine Wiederholung des Versuchs mit dem Ozonid aus 15 g Bromid verlief genau ebenso; das Ozonid war hierbei zwei Tage mit feuchter Kohlensäure behandelt worden, da angenommen war, daß die beobachtete Explosion auf unvollständige Zersetzung zurückzuführen sei. Trotzdem erfolgte unter genau gleichen Erscheinungen wieder eine äußerst heftige Explosion, ebenfalls erst, nachdem die Destillation einige Zeit im Gang war. Entweder ist also das Ozonid gegen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur beständig, oder, was wahrscheinlicher erscheint, es bilden sich Superoxyde, die eine so brüske Behandlung mit Dampf nicht vertragen, wie sie die Überführung in Monobromacrolein verlangt. Beide Möglichkeiten lassen die Aussicht gering erscheinen, auf diesem Wege bessere Resultate zu erzielen.

Bei der Zersetzung mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung, wie sie bei Versuch I angewandt wurde, traten explosionsartige Zersetzungen nie ein. Auf diesem Wege entsteht aber aus Acroleindibromid kein Monobromacrolein: 15 g Dibromid wurden mit einer Lösung von 80 g Kaliumacetat in 80 ccm Spirit  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht; Bromkaliumabscheidung trat sofort ein. Das mit Äther isolierte und durch wiederholtes Durchschütteln mit Sodalösung von Säuren sorgfältig befreite Reaktionsprodukt ist ein farbloses Öl, von dem 2.5 g unter 15 $\frac{1}{2}$  mm konstant bei 67° übergangen. Der Rückstand (2.9 g) kochte selbst bei einer Badtemperatur von 160° nicht. Der leichtflüchtige Anteil ist ein bromhaltiger, gesättigter Körper (er entfärbt Brom weder in Lösung, noch ohne Verdünnungsmittel) und zeigt ausgesprochene Aldehydeigenschaften. Da er Fehlingsche Lösung in der Kälte reduziert, dürfte er mit dem Anteil der neutralen Reaktionsprodukte von Versuch I identisch sein, auf dessen Anwesenheit diese Reaktion dort zurückzuführen ist. Wahrscheinlich liegt in diesem Öl ein Alkoholadditionsprodukt des Monobromacroleins, etwa  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CHBr}\cdot\text{CHO}$  vor, dessen Acetal Fischer und Giebe<sup>1)</sup> aus Acroleindibromid mit alkoholischer Salzsäure erhalten haben; bei der Spaltung mit Säuren gibt das Acetal einen Fehlingsche Lösung reduzierenden Aldehyd.

Bei dieser Arbeit erfreute ich mich der eifrigen Unterstützung von Dr. Hans Schindler, dem ich auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

Straßburg i. E. Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **30**, 3056 [1897].