

Zeit in Tagen	$\times 10^0$
14	$3.2 \times 10^{-5}$
18	$2.0 \times 10^{-5}$
22	$1.7 \times 10^{-5}$

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

### 252. J. v. Braun und W. Sobocki: Die Grignardsche Reaktion in ihrer Anwendung auf Dihalogenverbindungen. I.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau]

(Eingegangen am 22. Juni 1911.)

Die bisher über die Einwirkung von Magnesium auf Dihalogenverbindungen angestellten Beobachtungen sind außerordentlich spärlich: sie erstrecken sich auf das Äthylen-, Trimethylen- und Pentamethylenbromid und haben gezeigt, daß das 1.2-Dibromäthan mit Magnesium ausschließlich in Äthylen übergeht<sup>1)</sup>, daß das 1.3-Dibrompropan zum allergrößten Teil in Trimethylen resp. Propylen übergeführt wird und daneben in ganz geringem Grade die Magnesiumverbindung des Hexamethylenbromids,  $\text{BrMg} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{MgBr}$ , liefert, wie aus der Entstehung von Korksäure bei der Behandlung mit Kohlendioxyd geschlossen werden kann<sup>2)</sup>, und daß endlich das 1.5-Dibrompentan einerseits das normale Magnesiumderivat,  $\text{BrMg} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{MgBr}$ , andererseits die entsprechende Dekamethylenverbindung,  $\text{BrMg} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{MgBr}$ , zu liefern imstande ist: denn bei der Einwirkung von Wasser ließ sich, wie der eine von uns festgestellt hat<sup>3)</sup>, neben Pentan normales Decan isolieren und bei der Einwirkung von Kohlensäure wird, wie Grignard und Vignon zu gleicher Zeit fanden<sup>4)</sup>, neben Pimelinsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  und *cyclo*-Hexanon,  $(\text{CH}_2)_5 > \text{CO}$ , auch die normale Dekamethylen-dicarbonensäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , gebildet.

Nachdem durch die Arbeiten des einen von uns außer dem Dibrompentan auch das 1.4-Dibrombutan und die höheren homologen Dihalogenverbindungen der Fettreihe in letzter Zeit zugänglich gewor-

<sup>1)</sup> Tissier und Grignard C. r. **132**, 831 [1901]; die Beobachtungen von Ahrens und Stapler, B. **39**, 1296, 3259 [1906], über diese Reaktion bedürfen offenbar noch einer genaueren Untersuchung.

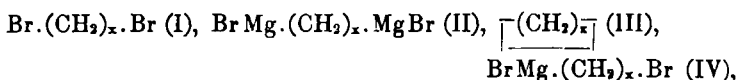
<sup>2)</sup> Zelinsky und Gutt, B. **40**, 3049 [1907].

<sup>3)</sup> B. **40**, 4065 [1907]; Wallach-Festschrift S. 374.

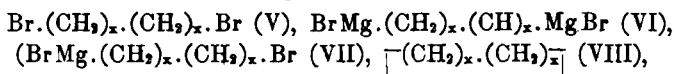
<sup>4)</sup> C. r. **144**, 1358 [1907].

den sind, und nachdem uns gelegentliche Beobachtungen gezeigt haben, daß die Grignardschen Synthesen hier einen scheinbar viel komplizierteren Verlauf als bei Monohalogenverbindungen nehmen, entschlossen wir uns, vor der Inangriffnahme der vielen, sich hier bietenden synthetischen Probleme zunächst in genauer Weise die Frage experimentell zu beantworten, wie überhaupt Magnesium auf Dihalogen-derivate der Fettreihe einzuwirken vermag; dies um so mehr, als sich bei näherer Betrachtung in der Tat eine überraschende Fülle von Möglichkeiten bietet.

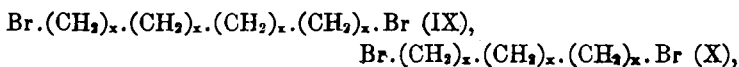
Bedenkt man nämlich: 1. daß das Magnesium nicht nur in der für die Grignardierung charakteristischen Weise, sondern auch halogen-abstractend zu wirken befähigt ist, und 2. daß möglicherweise nur eins von den Halogenatomen mit dem Magnesium in Reaktion treten könnte<sup>5)</sup>, so ist aus einem Bromid (resp. Chlorid oder Jodid) I, außer der normalen Verbindung II vor allem die Bildung eines cyclischen bromfreien Körpers III und eines einseitig »grignardierten« IV zu erwarten:



ferner — falls 1 Atom Magnesium auf 2 Mol.  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{Br}$  einwirken sollte — ist die Bildung des Dibromids V vor auszusehen, das weiterhin in VI, VII und VIII übergehen kann:



und wenn die Bromentziehung sich weiter auf 2 Mol. der Verbindung V oder auf das Gemenge von V und I erstrecken sollte, dann treten noch die Verbindungen IX und X hinzu:



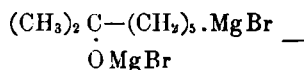
die analogen weiteren Umwandlungen unterliegen können. Mit einem Wort: denkbar ist bei der Einwirkung von Magnesium auf eine Dihalogenverbindung der Fettreihe die Entstehung 1. einer Reihe von cyclischen Kohlenwasserstoffen, 2. einer Reihe von offenen Verbindungen,  $\text{BrMg}-\text{X}-\text{MgBr}$ , und  $\text{BrMg}-\text{X}-\text{Br}$ , in denen das Kohlenstoffgerüst X eine variierende Länge besitzen kann, stets aber ein Multiplum der im Ausgangsprodukt enthaltenen Kette darstellen muß.

<sup>5)</sup> Auf diese Möglichkeit weisen die Beobachtungen von Ahrens und Stapler (l. c.) beim Äthylenbromid hin.

Unsere Versuche, die eine Prüfung dieser Möglichkeiten zum Ziele hatten, erstreckten sich auf vier Dihalogenverbindungen: das 1.4-Dibrombutan,  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{Br}$ , das 1.5-Dibrompentan,  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{Br}$ , das 1.7-Dibromheptan,  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{Br}$  und das 1.10-Dijoddecan,  $\text{J} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{J}$ , und wurden teils so ausgeführt, daß wir einen Ersatz sämtlicher, im Reaktionsgemisch enthaltener  $\text{BrMg}$ -Gruppen durch Wasserstoff herbeiführten, teils so, daß wir ihren Ersatz durch Carboxylgruppen erzielten und dann in passender Weise eine Trennung der Reaktionsprodukte vornahmen. Die Versuche führten zu dem bemerkenswerten Resultat, daß die Abspaltung von Halogen aus einem Molekül des Dihalogenids, die beim Äthylen- und Trimethylenbromid ganz in den Vordergrund tritt, vom Tetramethylenbromid ab vollständig aufhört, und daß ebenso wenig eine einseitige «Grignardierung» — auch bei Anwendung eines Überschusses an Dihalogenprodukt — sich in merklichem Umfang nachweisen läßt; daß aber auf der anderen Seite die Bildung der Verbindungen V, X, IX und der noch höheren Homologen in der Tat stattfindet, und zwar in einem Umfang, der in Summa fast immer ungefähr gleich ist dem Umfang, in welchem das normale Reaktionsprodukt II entsteht. Für die synthetische Anwendung der Grignardschen Reaktion bei Dihalogenverbindungen ergibt sich hieraus, soweit die Isolierung von Derivaten mit dem einfachen Komplex  $-(\text{CH}_2)_x-$  angestrebt wird, eine gewisse Schwierigkeit, da die Ausbeute an diesen Verbindungen relativ gering und ihre Isolierung in ganz reinem Zustand etwas mühsam ist; auf der anderen Seite aber ergibt sich aus dem Vorstehenden die sehr willkommene Möglichkeit einer Synthese der multiplen Homologen mit den Komplexen  $-(\text{CH}_2)_{2x}-$ ,  $-(\text{CH}_2)_{3x}-$  usw., ein Weg, der voraussichtlich recht weit in das Gebiet hochmolekularer Paraffinderivate hineinführen wird.

Wie die Reaktion mit dem Magnesium bei einem Dihalogenid viel komplizierter als bei einem Monohalogenkörper erscheint, so sind auch die weiteren Umsetzungen einer Dimagnesiumverbindung,  $\text{BrMg} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{MgBr}$ , mannigfaltiger als die eines Monomagnesiumderivats,  $\text{Br}-\text{Mg}-\text{R}$ : nicht nur weil bei manchen dieser Umsetzungen (z. B. bei der im experimentellen Teil beschriebenen Einwirkung von Kohlensäure, ferner bei der später zu beschreibenden Einwirkung von Schwefelkohlenstoff) teils offene, teils ringförmig gebaute Verbindungen entstehen können, sondern auch, weil die beiden Enden einer solchen Dimagnesiumverbindung sich nicht unbedingt gleichartig verhalten: wie z. B. aus dem Verhalten des Magnesiumdibrompentans gegen Aceton hervorgeht, (dessen Beschreibung wir, um die Verhältnisse auch nach dieser Seite zu beleuchten, in diese Abhandlung mit

aufgenommen haben) wird aus beiden Körpern nicht nur das Glykol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , nicht nur der doppelt ungesättigte Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$ , sondern auch durch einmaligen Wasseraustritt der einfach ungesättigte Alkohol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_8\text{H}_{15}$ , gebildet, und es entsteht ferner noch der gesättigte Alkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_8\text{H}_{17}$ , welcher zweifellos dadurch zustande kommt, daß das Magnesium-Dibrompentan nur einseitig mit dem Aceton — zu



zusammentritt. Auch dieses Resultat ist einerseits als ungünstig zu bezeichnen, weil die Herausarbeitung der Reaktionsprodukte dank ihrer Mannigfaltigkeit etwas erschwert wird; auf der anderen Seite aber erscheint es recht willkommen, weil dadurch die Möglichkeit der Synthese zahlreicher Produkte gegeben wird, die sich kaum auf bisher bekannten Wegen fassen ließen: man kann wohl zusammenfassend sagen, daß die Grignardsche Reaktion in ihrer Anwendung auf Di-halogenverbindungen zahlreicheren synthetischen Zwecken wird dienstbar gemacht werden können, als man es von den Monohalogenverbindungen her eigentlich erwarten konnte.

#### 1.4-Dibrom-butan und Magnesium.

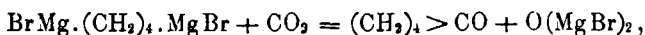
Das 1.4-Dibrombutan stellten wir uns teils durch Aufspaltung des Pyrrolidins, teils aus Phenoxy-butylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{NH}_2$ , dar<sup>1)</sup>. Es reagiert in absolut-ätherischer Lösung mit Magnesium sehr leicht, wobei sich ein zähes, in Äther schwer lösliches, beim Abkühlen erstarrendes Öl abscheidet. Daß ein beträchtlicher Teil des Magnesiums nach synthetischer Richtung wirkt, kann schon daraus ersehen werden, daß ein nicht unbedeutender Teil des Metalls unverbraucht bleibt. Daß unter diesen Produkten der synthetischen Wirkung Cyclobutan (Sdp.  $11^\circ$ ) oder das durch freiwillige Ringöffnung des Butans zu erwartende *n*-Buten,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$  (Sdp.  $-5^\circ$ ), auch nicht spurenweise enthalten sind, haben wir durch mit besonderer Sorgfalt ausgeführte Versuche nachgewiesen, indem wir an den Kühler, der auf den Reaktionskolben aufgesetzt war und von Wasser von ca.  $20^\circ$  durchflossen wurde, eine Flasche mit Brom anschlossen: nachdem die Siedetemperatur des Äthers erreicht war, konnte gar kein Eintreten von Gasblasen in das Brom mehr beobachtet werden, und die Verarbeitung der bromhaltigen Vorlage lieferte niemals eine Spur einer organischen Bromverbindung.

<sup>1)</sup> B. 39, 4119, 4357 [1906].

Bei der Schwierigkeit, das normale Butan (Sdp. + 1°) quantitativ zu fassen, verzichteten wir darauf, die Produkte der Reaktion zwischen Magnesium und Tetramethyldibromid in derselben Weise zu verarbeiten, wie wir dies in den höheren Reihen getau haben, nämlich sie durch Zersetzung mit Wasser und Isolierung der entstehenden Kohlenwasserstoffe zu charakterisieren, nahmen vielmehr die Einwirkung von Kohlendioxyd zu Hilfe. Diese führt zu einem Gemenge von alkalilöslichen und alkaliunlöslichen Produkten, die in der üblichen Weise getrennt werden können.

Der alkaliunlösliche Teil, dessen Menge ca. 35% (auf das 1.4-Dibrombutan berechnet) beträgt, stellt ein intensiv ketonartig riechendes Öl dar und besteht zum größten Teil aus dem mit Wasserdampf leicht flüchtigen Cyclopentanon,  $(\text{CH}_2)_4 > \text{CO}$  (Sdp. 130°): es wurde als solches durch die mit Benzaldehyd und Natronlauge fast momentan sich bildende gelbe Dibenzalverbindung charakterisiert, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol analysenrein war und den richtigen Schmp. 189° zeigte. Die alkaliunlöslichen Begleiter des Pentanons sieden höher und stellen aller Wahrscheinlichkeit nach die Einwirkungsprodukte von Magnesiumdibrombutan auf das cyclische Keton dar, sie konnten aber nicht in einer für die Untersuchung ausreichenden Menge gefaßt werden.

Das Cyclopentanon selbst verdankt seine Entstehung der Umsetzung:



die der Bildung von Cyclohexanon aus Dibrompentan, Magnesium und Kohlendioxyd ganz analog ist. Der Unterschied zwischen dem Tetra- und Pentamethylenbromid besteht nur darin, daß, während das letztere mit Kohlensäure zum Teil auch in Pimelinsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CO}_2\text{H})_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , übergeht, das erstere entsprechend der größeren Bildungstendenz der Fünfringe ausschließlich das cyclische Produkt liefert: aus dem alkalilöslichen Teil des Einwirkungsproduktes von Kohlensäure konnten wir nämlich die multiplen Homologen der Adipinsäure, dagegen keine Spur der Adipinsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , selbst isolieren.

Versetzt man die alkalische Lösung, welche die organischen Säuren enthält, mit Salz- oder mit Schwefelsäure, so fällt in einer Menge, die nahezu 40% des Dibrombutans entspricht, eine farblose, feste, wachsartige Substanz aus, die nach dem Trocknen auf Ton zunächst mit wenig absolutem Äther ausgezogen wurde. Der Rückstand, der etwa 20% der ursprünglichen Fällung betrug und ein festes, schneeweißes Pulver darstellte, löste sich in Wasser viel weniger leicht wie Adipinsäure und genau entsprechend der Sebacin-

säure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , in ca. 50 Tln. siedenden und 1000 Tln. kalten Wassers; er zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser auch den scharfen Schmelzpunkt ( $133^\circ$ ) und die Zusammensetzung dieser Säure. Das ätherische Filtrat hinterließ nach dem Verdunsten eine etwas klebrige Substanz, die allmählich ein wachsartiges Aussehen annahm, keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte und ihrer Zusammensetzung nach als ein Gemenge von wenig Sebacinsäure mit der Dodekamethylen-dicarbonensäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , und vielleicht mit noch höheren homologen Säuren aufgefaßt werden muß.

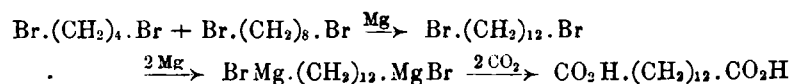
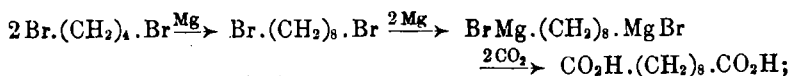
0.1036 g Sbst.: 0.2443 g  $\text{CO}_2$ , 0.0953 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Ber. C 59.39, H 8.91.

$\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . » » 65.12, » 10.08.

Gef. » 64.31, » 10.29.

Eine saubere Trennung dieser Säuren, deren Entstehung durch die Schemata:



wiedergegeben wird, wird sich wohl erst durchführen lassen, nachdem man die Eigenschaften der höheren Paraffindicarbonensäuren genau kennen gelernt haben wird.

#### 1.5-Dibrom-pentan und Magnesium.

Reines Dibrompentan reagiert mit Magnesium ebenso leicht wie Dibrombutan, und wie bei diesem scheidet sich das Reaktionsprodukt in Form eines dicken, in Äther schwer löslichen Oeles ab; sind dem Dibromid kleine Mengen des bei seiner Darstellung aus Benzoylpiperidin immer mit entstehenden Benzonnitrils beigemischt, so verläuft die Umsetzung träger, kann aber durch längeres Kochen und Anwendung von aktiviertem Magnesium schließlich erzwungen werden; wächst aber die Menge des Benzonnitrils über einige Prozente hinaus, so hört jede Reaktion auf. — Die in synthetischer Richtung verlaufenden Prozesse, auf welche frühere Beobachtungen hinwiesen, gelang es uns unter Anwendung einer erheblichen Quantität Dibrompentan in ihren Einzelheiten aufzuklären, und zwar indem wir die Einwirkung von Wasser auf das Magnesium-Dibrompentan-Reaktionsprodukt zu Hilfe nahmen.

Wir konnten zunächst sicherstellen, daß ebenso wenig wie aus Tetramethylenbromid Cyclobutan, aus Pentamethylenbromid Cyclo-

pentan gebildet wird, obgleich wir bei der Leichtigkeit, mit der Fünfringe zustande kommen, mit Sicherheit dessen Entstehung erwarteten: destilliert man nach stattgefundener Umsetzung alles aus der Reaktionsmasse ab, was bei Wasserbad-Temperatur übergeht, so besteht das Destillat lediglich aus Äther; es geht nach dem Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure auf Zusatz von Wasser glatt in Lösung, keine Spur des durch Schwefelsäure unangreifbaren Pentamethylens zurücklassend. Läßt man zu dem Rückstand, ohne den absteigenden Kühler zu entfernen, Wasser tropfenweise hinzutreten, so findet eine sehr heftige Reaktion statt, und es destilliert eine in der Regel gänzlich bromfreie Flüssigkeit (A) über, in welcher neben geringen Mengen Äther die leichter flüchtigen Produkte der Reaktion enthalten sind: sie werden zur Befreiung von Äther kurze Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Die im Zersetzungskolben zurückbleibenden, schwerer flüchtigen Reaktionsprodukte (B) enthalten gewöhnlich eine Spur Brom und werden nach dem Ausschütteln mit Äther zunächst kurze Zeit mit einer Base (z. B. Piperidin) erwärmt; dann wird die Lösung mit verdünnter Säure ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und der Äther bei niedriger Temperatur abdestilliert.

Sowohl A wie B stellen Gemenge von gesättigten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe dar und können nur durch oft wiederholte Destillation in die einzelnen Bestandteile zerlegt werden.

A beginnt bei 35° zu destillieren und liefert eine Hauptfraktion bis 45°; dann steigt das Thermometer schnell, und es folgt bei 170—185° eine zweite Fraktion, deren Menge etwa  $\frac{1}{3}$  der ersten beträgt. Vereinigt man den dann noch zurückbleibenden Rückstand mit B und destilliert im Vakuum, so erhält man einen nicht sehr bedeutenden Vorlauf von 80° bis über 100° (16 mm), und der Rest (B<sub>1</sub>) destilliert dann ununterbrochen bis gegen 250°, auch dann noch einen beträchtlichen Rückstand (B<sub>2</sub>) hinterlassend. — Die niedrigst siedende Fraktion erweist sich als Pentan,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$ , und kann leicht rein mit dem Sdp. 36—38° erhalten werden.

In den Fraktionen 170—185° unter gew. Druck und 80—100° im Vakuum ist hauptsächlich *n*-Decan,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH}_3$ , enthalten, welches nach mehrmaliger Fraktionierung rein vom Sdp. 172—175° zu erhalten ist.

0.1270 g Sbst.: 0.3926 g CO<sub>2</sub>, 0.1746 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 84.50, H 15.50.

Gef. » 84.31, » 15.28.

Schwieriger gestaltet sich die Isolierung der höheren Homologen in reinem Zustand. Das Pentadecan,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{13} \cdot \text{CH}_3$ , ist in dem von  $140\text{--}190^\circ$  siedenden Teil von  $\text{B}_1$  enthalten und wird als bei  $267\text{--}272^\circ$  (atm. Druck) siedende Fraktion gewonnen, die allerdings noch kleine Beimengungen enthält, worauf der Schmelzpunkt ( $0^\circ$  statt  $10^\circ$ ) und die Analysenresultate hinweisen.

0.1212 g Sbst.: 0.3734 g  $\text{CO}_2$ , 0.1622 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ . Ber. C 84.90, H 15.10.

Gef. » 84.02, » 14.97.

Das Eikosan,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{CH}_3$ , findet sich in der bei  $200\text{--}230^\circ$  (16 mm) siedenden Fraktion vor; diese Fraktion erstarrt fast vollständig bei Zimmertemperatur und liefert nach dem Abpressen auf Ton den schneeweißen, bei  $37^\circ$  schmelzenden Eikosan-Kohlenwasserstoff, der sich bei der Analyse als fast ganz rein erweist.

Der Rückstand  $\text{B}_2$  endlich schmilzt unscharf von  $40^\circ$  ab und stellt zweifellos ein Gemenge der Homologen des Eikosans dar. Was die Ausbeute betrifft, so lassen sich an Pentan 35% des Dibromids gewinnen, an Decan ca. 15%, Pentadecan nicht ganz 10%, Eikosan nur wenige Prozente, und etwa 15%, also eine relativ recht große Quantität, machen die höheren Paraffine aus. Die Ausbeute an Pentan fällt zweifellos wegen dessen Flüchtigkeit etwas zu niedrig aus: die Menge dürfte in Wirklichkeit, wie aus Grignard und Vignons (l. c.) Beobachtungen über die Umsetzung von Magnesium-Dibrompentan mit Essigester zu folgern ist, und wie aus unseren eigenen, weiter mitzuteilenden Versuchen über die Umsetzung mit Aceton hervorgeht, rund 50% betragen.

#### 1.7-Dibrom-heptan und Magnesium.

Das 1.7-Dibromheptan<sup>1)</sup> reagiert mit Magnesium bedeutend träger wie die niederen Homologen, so daß die Reaktion immer durch Jodzusatzt eingeleitet werden muß.

Auch hier bildet sich keine Spur Cycloheptan: behandelt man die Reaktionsmasse mit Wasser, so erhält man ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welches zunächst eine bei  $92\text{--}100^\circ$  siedende Hauptfraktion liefert. Diese geht nach der Befreiung durch konzentrierte Schwefelsäure von beigemengtem Äther völlig konstant bei  $97.5\text{--}98.5^\circ$  über und besitzt die genaue Zusammensetzung des *n*-Heptans,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_3$ .

0.1021 g Sbst.: 0.3150 g  $\text{CO}_2$ , 0.1449 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{16}$ . Ber. C 84.00, H 16.00.

Gef. » 84.14, » 15.87.

<sup>1)</sup> Vergl. B. 44, 1468 [1911].



Der Rest destilliert wie beim Pentamethylenbromid in sehr weiten Grenzen — bis über  $350^{\circ}$  — und hinterläßt auch dann noch einen höher siedenden Rückstand. Wir haben uns damit begnügt, das um  $250^{\circ}$  herum siedende Tetradecan,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{CH}_3$ , zu isolieren, welches wir in nahezu reiner Form und nur  $6^{\circ}$  unterhalb des richtigen Schmelzpunktes schmelzend ( $-1^{\circ}$  statt  $+5^{\circ}$ ) fassen konnten.

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Kohlensäure auf das aus Dibromheptan und Magnesium entstehende Reaktionsprodukt bot für uns das Hauptinteresse die Beantwortung der Frage, ob sich wohl hier wie bei den niederen Homologen die Entstehung eines cyclischen Ketons noch nachweisen läßt. Wir konnten feststellen, daß zwar neben alkalilöslichen Produkten eine Spur eines alkaliumlöslichen Öls gebildet wird, dies besitzt aber keine Ketoneigenschaften und verdankt offenbar seine Entstehung einer geringfügigen Nebenreaktion. Dagegen läßt sich, wie zu erwarten war, die Heptamethylen-dicarbonensäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , in reichlicher Menge fassen, während die Pimeliasäure aus Dibrompentan nur in ganz geringem Umfang, die Adipinsäure aus Dibrombutan überhaupt nicht entsteht. Man isoliert die Säure, wenn man das Gemenge der mit Kohlensäure entstehenden alkalilöslichen Produkte, die eine wachsartige Masse darstellen, mit nicht zu viel siedendem Wasser auszieht, von ungelöstem Öl (A) filtriert, das Filtrat stark konzentriert, mehrere Male mit Äther ausschüttelt und den Ätherrückstand aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Man erhält so die analysenreine Azelainsäure vom glatten Schmp.  $106^{\circ}$ , während A ein buntes Gemisch der höheren multiplen Homologen darstellt, für dessen Trennung das auf S. 1923 Gesagte gilt.

#### 1.10-Dijod-decan und Magnesium.

Das Dijoddecan reagiert mit Magnesium nicht viel träger wie das Dibromheptan und liefert wie die niederen Homologen ein buntes Gemisch von Umsetzungsprodukten.

Die Einwirkung von Wasser führt zu einem halogenfreien Gemenge von Kohlenwasserstoffen, aus dem sich leicht als niedrigst siedende Fraktion das bei  $172$ – $175^{\circ}$  überdestillierende Decan isolieren läßt, welches wie in den niederen Reihen frei von einem wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoff,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ , ist.

0.1180 g Sbst.: 0.3650 g  $\text{CO}_2$ , 0.1597 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ . Ber. C 84.50, H 15.50.

Gef. » 84.36, » 15.14.

Bei weiterer Destillation erhält man eine unter 15 mm um  $200^{\circ}$  herum siedende Fraktion, die bei  $37^{\circ}$  schmilzt und sich als das zu

erwartende Eikosan,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$ , erweist, und dann steigt die Temperatur ununterbrochen, ohne daß sich größere, einheitlich siedende Fraktionen isolieren lassen. Der etwas über  $300^\circ$  siedende Anteil, der sehr schnell fest wird und bei ca.  $60^\circ$  schmilzt, dürfte im wesentlichen aus Tetrakontan,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{38}\text{CH}_3$ , bestehen.

In ganz analoger Weise führt die Behandlung mit Kohlensäure zu einem Gemisch von Säuren, das wie in den niederen Reihen, ein wachsartiges Aussehen hat: die Dekamethylen-dicarbonensäure,  $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$  (Schmp.  $124^\circ$ ), läßt sich hieraus leicht durch mehrmaliges Ausziehen mit heißem Wasser und Abkühlen der wäßrigen Lösung in reinem Zustande erhalten. Ihre Begleiterinnen, die in halbfester Form zurückbleiben, sauber von einander zu trennen, war uns leider bisher nicht möglich. Wir gedenken, diese Versuche demnächst mit einer größeren Menge Ausgangsmaterial in Angriff zu nehmen, da gerade das Dijoddecan sich von den bisher bekannten Dihalogenverbindungen am besten dazu eignet, um recht weit in das Gebiet der höheren Paraffinderivate vorzudringen. Wir sind uns dabei allerdings wohl bewußt, daß das Auffinden guter Trennungswege eine nicht ganz leichte Arbeit darstellen wird.

#### Magnesium-Dibrompentan und Aceton.

Von den Umsetzungen des Dibrompentan-Magnesiums ist bisher lediglich von Grignard und Vignon (l. c.), die Reaktion mit Kohlensäure, mit Essigester, die u. a. zu Methylcyclohexanol,  $(\text{CH}_2)_5 > \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$ , und Tetrahydrotoluol führt, und mit Diacetyl, bei der ein sieben-gliedriger Ring gebildet wird, untersucht worden. Die Umsetzung mit dem einfachsten Keton, dem Aceton, hat der eine von uns schon vor mehreren Jahren studiert und dabei das Hauptprodukt der Reaktion, das Glykol  $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2$ , isolieren können, ohne zunächst die übrigen Reaktionsprodukte näher zu untersuchen<sup>1)</sup>. Sie sind, wie in der Einleitung erwähnt, mannigfacher Art und werden sich wohl allgemein bei der Einwirkung von Carbonylverbindungen auf Magnesiumdihalogenverbindungen beobachten lassen. Das durch Zutropfenlassen von Aceton zu Magnesiumdibrompentan unter heftiger Reaktion gebildete Produkt stellt, wenn man es 12 Stunden stehen läßt und mit Essigsäure zersetzt, eine ganz schwach bromhaltige, angenehm citronenähnlich riechende Flüssigkeit dar, die in sehr weiten Grenzen siedet: der größere Teil (A) geht unter 12 mm Druck ziemlich kontinuierlich von  $60\text{--}130^\circ$  über und enthält alle die Produkte,

<sup>1)</sup> Vergl. darüber die kurze Notiz in der Wallach-Festschrift, S. 374.

die aus  $\text{BrMg} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{MgBr}$  und Aceton gebildet werden: er entspricht ungefähr der Hälfte des angewandten Dibrompentans. Von  $180^\circ$  ab steigt die Temperatur schneller; der dann im Kolben znrückbleibende Rückstand, der ein sehr dunkles Öl darstellt, läßt sich aber nicht mehr glatt überdestillieren, sondern beginnt sich noch oberhalb von  $200^\circ$  zu zersetzen: er enthält zweifellos die Einwirkungsprodukte des Acetons auf die multiplen Homologen des Magnesiumdibrompentans.

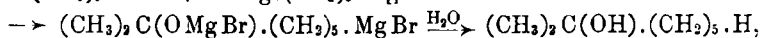
Aus A läßt sich zunächst bei sehr langsamer Destillation ein niedrigst (bei  $80^\circ$  unter 12 mm Druck) siedender Teil herausfraktionieren, der nach wiederholter Destillation schließlich bei  $157\text{--}163^\circ$  (und zwar der Hauptmenge nach bei  $160\text{--}162^\circ$ ) unter gewöhnlichem Druck übergeht, angenehm aromatisch riecht, bromfrei ist und die Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$  besitzt.

0.1226 g Sbst.: 0.3340 g  $\text{CO}_2$ , 0.1516 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 73.85, H 13.8.

Gef. » 74.30, » 13.84.

Wie bereits erwähnt, verdankt die Verbindung zweifellos ihre Entstehung der einseitigen Reaktion des Acetons mit Magnesiumdibrompentan,



also dem Widerstand, der der gleichzeitigen Aufnahme zweier Acetonreste entgegengebracht wird; es ist bemerkenswert, daß der Alkohol, der vor kurzer Zeit auch von Muset<sup>1)</sup> aus *n*-Capronsäure-äthylester und Magnesiummethyljodid erhalten worden ist (Sdp.  $162^\circ$ ), aus Magnesiumdibrompentan auch bei Anwendung von überschüssigen Aceton gebildet wird und zwar in der relativ bedeutenden Ausbeute von 10—13% (auf das gesamte Dibrompentan bezogen). Die oberhalb von  $80^\circ$  siedenden Anteile von A erweisen sich als stark ungesättigt und enthalten zweifellos den weiter unten beschriebenen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$ , der sich aber in ganz reiner Form nicht herausfraktionieren läßt; erst aus den etwas über  $100^\circ$  siedenden Anteilen gelingt es wieder, eine einheitliche Fraktion zu isolieren, die zwar noch schwach bromhaltig ist, aber durch kurzes Behandeln mit Piperidin und Ausschütteln mit verdünnter Säure halogenfrei erhalten werden kann. Sie geht der Hauptsache nach bei  $107\text{--}109^\circ$  (14 mm Druck) über, besitzt die Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$  und riecht angenehm nach Citronellol.

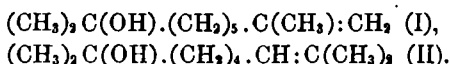
<sup>1)</sup> C. 1907, I, 313.

0.1166 g Sbst.: 0.3289 g CO<sub>2</sub>, 0.1375 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 77.65, H 12.94.  
 Gef. » 76.93, » 13.19.

Die Verbindung stellt einen ungesättigten Alkohol dar, wie aus den folgenden optischen Daten hervorgeht, wenn sie auch keine sehr genaue Übereinstimmung mit der Theorie zeigen.

$d_4^{20} = 0.8467^{\circ}$ ,  $n_D = 1.45512$ ,  $M_d$  ber.  $|\bar{m} = 53.86$ , gef. 54.49.

Der Körper stellt natürlich das einseitige Dehydratationsprodukt des weiter unten beschriebenen Glykols dar und kann die Formel I oder II besitzen:



Wahrscheinlich liegt ein Gemenge der beiden ungesättigten Alkohole vor; es war indessen nicht möglich, durch oxydativen Abbau die Gegenwart beider streng zu beweisen. — Aus den über 110° siedenden Anteilen von A läßt sich endlich das am leichtesten faßbare Einwirkungsprodukt von Aceton auf Magnesiumdibrompentan, das Glykol, isolieren: es siedet der Hauptsache nach bei 135—145° (12 mm), erstarrt schnell zu einer festen, weißen Krystallmasse und kann durch Lösen in Äther und Fällen mit Ligroin bequem in analysenreiner Form gewonnen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 77°<sup>1)</sup>.

0.1474 g Sbst.: 0.3786 g CO<sub>2</sub>, 0.1648 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.21, H 12.76.  
 Gef. » 70.05, » 12.42.

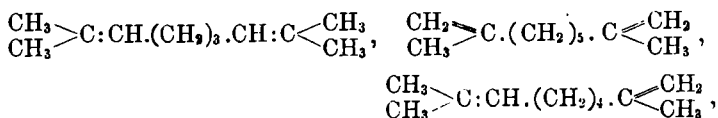
Durch Eintragen des Glykols in gekühlten, überschüssigen Bromwasserstoff-Eisessig findet unter geringer Temperaturerhöhung ein glatter Austausch der Hydroxylgruppen gegen Brom statt, wobei sich das Dibromid aus der ursprünglich klaren Lösung als dickes Öl abscheidet. Es ist nicht zum Erstarren zu bringen, wird aber durch sorgfältiges Waschen und längeres Trocknen im Exsiccator rein erhalten.

0.1846 g Sbst.: 0.2204 g AgBr.  
 C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 50.95. Gef. Br 50.81.

Wenn man das Dibromid in der üblichen Weise mit Pyridin kocht, so findet eine quantitative Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff

<sup>1)</sup> Das analog gebaute, von Harries aus Bernsteinsäureester und Magnesiumjodmethyl gewonnene Glykol (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·C(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> schmilzt bei 89° (A. 34<sup>3</sup>, 363 [1905]); das Glykol (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C(OH)·(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>·C(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, das leicht aus Magnesiumjodmethyl und dem von dem einen von uns dargestellten Diketon CH<sub>3</sub>·CO·(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>·CO·CH<sub>3</sub> (B. 40, 3943 [1907]), bereitet werden kann, schmilzt bei 50°.

statt. Das Reaktionsprodukt zeigt keinen ganz einheitlichen Sdp. (180—185°) und dürfte, wie dies z. B. auch Harries (l. c.) bei den Versuchen mit dem Glykol  $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  gefunden hat, ein Gemenge zweier, vielleicht dreier doppelt ungesättigter Kohlenwasserstoffe,



darstellen. Das Produkt absorbiert übrigens schnell Sauerstoff aus der Luft, was in den folgenden Daten deutlich zum Ausdruck kommt.

0.1136 g Sbst.: 1.3588 g  $\text{CO}_2$ , 0.1377 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}$ . Ber. C 86.84, H 13.16.

Gef. » 86.14, » 13.56.

$d_4^{20} = 0.7759$ .  $n_D = 1.4504$ .

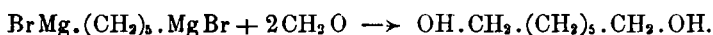
$M_d$  ber.  $\bar{M}$  51.95, gef. 52.69.

Da eine Trennung der Kohlenwasserstoffe durch Destillation nicht zu erzielen war, haben wir versucht, eine solche durch Bromaddition zu erreichen, leider aber auch ohne Erfolg. Das Bromanlagerungsprodukt erhält man als dickes Öl, aus dem sich durch Abkühlung keine festen Bestandteile absondern lassen, welches natürlich auch nicht destillierbar ist und daher ohne weitere Reinigung bloß nach gutem Trocknen analysiert werden mußte. Das Resultat genügt, um zu zeigen, daß 4 Atome Brom aufgenommen worden sind.

0.2786 g Sbst.: 0.4354 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Br}_4$ . Ber. Br 67.80. Gef. Br 66.51.

Über die Einwirkung von Dibrompentanmagnesium auf Ketone aus anderen Gruppen — Cyclohexanon, Acetophenon, Chinon — haben wir einstweilen nur einige orientierende Versuche angestellt, die uns gezeigt haben, daß die Reaktion ähnlich kompliziert wie beim aliphatischen Aceton verläuft, und daß die Isolierung der Reaktionsprodukte wegen ihrer höheren Siedepunkte mit größeren Schwierigkeiten verknüpft sein wird. Von Aldehyden haben wir einstweilen nur den Formaldehyd — in der Trioxymethylen-Form — in den Kreis der Untersuchung gezogen, um zu sehen, ob sich wohl die Reaktion eignet, um einen glatten Übergang von der Pentan- zur Heptanreihe zu schaffen:



Das ist, wie sich gezeigt hat, nicht der Fall, und zwar einerseits wegen der Trägheit, mit der Trioxymethylen reagiert, und andererseits wegen der Schwierigkeit, das in Wasser leicht lösliche Hepta-

methylenglykol aus der Reaktionsmasse zu isolieren; der alte, über das Pimelinsäurenitril,  $\text{CN} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CN}$ , und Heptamethylendiamin,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH}_2$ , führende Weg<sup>1)</sup> erscheint also weit zuverlässiger und bequemer, um von den Penta- zu den Heptamethylenverbindungen zu gelangen.

**253. Richard Meyer und Siegfried Schuster:**  
**Über pyrogene Umsetzungen von Kohlendioxyd mit Schwefel-**  
**kohlenstoff und Schwefelwasserstoff.**

(Eingegangen am 30. Mai 1911.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Einwirkung von Diazobenzolkörpern auf Mercaptane haben Victor Meyer und Otto Stadler<sup>2)</sup> die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß die erhaltenen schwefelhaltigen Öle bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas ein beträchtliches Gasvolumen ergaben, welches einem Stickstoffgehalt bis zu 16% entsprach, während sie sich bei näherer Untersuchung als stickstofffrei erwiesen. Bei genügend langsamer Ausführung der Verbrennung konnte die Gasentwicklung vermieden werden. Das bei den ersten Analysen aufgefangene Gas war kein Stickstoff, sondern Kohlenoxyd.

Zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinung wurde angenommen, daß sich bei rascher Verbrennung der schwefelhaltigen Verbindungen vorübergehend Schwefeldioxyd bildet, welches unter den Bedingungen der Operation — bei Anwesenheit glühender Kupferspiralen usw. — das Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd reduziert. Wirklich erhielten die Verfasser kleine Mengen von Kohlenoxyd, als sie Kohlendioxyd gemengt mit Schwefeldioxyd über glühende Kupferspiralen leiteten.

Da uns die Frage durch diese flüchtigen Versuche nicht hinreichend geklärt erschien, so beschlossen wir, eine etwas eingehendere Untersuchung vorzunehmen. Es wurde deshalb Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd gemischt durch eine glühende Röhre geleitet; aber das Ergebnis waren nur Spuren von Kohlenoxyd, gleichgültig, ob die Röhre leer oder mit Kupferoxyd, mit metallischem Kupfer oder dergleichen gefüllt war. Nur in einem Falle konnte eine meßbare, immerhin auch nur sehr geringe Menge von Kohlenoxyd nachgewiesen werden.

<sup>1)</sup> B. 38, 2203 [1905]; 39, 2018 [1906]; 44, 1468 [1911].

<sup>2)</sup> B. 17, 1576, 2075 [1884]; vergl. auch B. 41, 4569, 4708 [1908].