

Im Capillarrohr erhitzt, erleiden diese Acetate, wie die Säure selbst, bei etwa 150° eine Veränderung, um sich dann erst weit über 300° vollständig zu zersetzen.

Pyrogallol-triacetat, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_3 \text{C}_6\text{H}_3$. 1 g Gallocarbon-säure, 1 g Kaliumacetat (frisch geschmolzen) und 1 ccm Essigsäure-anhydrid wurden im Schwefelsäurebad auf 150—160° erhitzt. Es tritt Gasentwicklung ein, die nach etwa 1 Stunde aufhört. Die Schmelze wurde mit etwas salzsäurehaltigem Wasser und dann mit reinem Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle zeigen in Übereinstimmung mit dem bekannten Pyrogallol-triacetat den Schmp. 164°.

0.1756 g Subst.: 0.3708 g CO_2 , 0.0821 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.51, » 5.24.

Berlin, Organisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule.

168. J. v. Braun, H. Deutsch und A. Schmatloch: Über neue Anwendungen der Grignardschen Reaktion.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. April 1912.)

Phenoxy-butylen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, welches aus dem δ -Phenoxy-butyljodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{J}$, über das quartäre Ammoniumjodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{J}$, und Hydroxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OH}$, erhalten werden kann¹⁾, läßt sich, wie wir kürzlich gezeigt haben²⁾, in 1.3.4-Tribrom-butan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} \text{Br} \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$, umwandeln, und dieses liefert mit Magnesium in trockenem Äther unter Verlust der benachbarten Bromatome die für weitere Synthesen verwertbare ungesättigte Magnesiumbromverbindung, $\text{BrMg} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, ganz ähnlich wie das früher beschriebene, aus α -Pipicolin dargestellte 1.4.5-Tribrom-hexan³⁾, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} \text{Br} \cdot \text{CH} \text{Br} \cdot \text{CH}_2$, mit Magnesium in $\text{BrMg} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, übergeht.

Daß auch die mannigfachen Homologen des Phenoxybutylens eine ganz entsprechende Umwandlung in Magnesiumderivate ungesättigter Bromide zulassen würden, hielten wir von vornherein für recht sicher, und wir haben uns daher zunächst der Frage zuge-

¹⁾ J. v. Braun, A. **382**, 1 [1911]. ²⁾ B. **44**, 3669 [1911].

³⁾ J. v. Braun und W. Sobeecki, B. **44**, 1039 [1911].

wandt, wie man wohl die Gruppe unter ihnen, die der Formel $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_x \cdot CH:CH_2$ (worin x größer als 2 ist) entspricht, bequem zugänglich machen kann. Der in der Butanreihe eingeschlagene Weg führt nämlich bloß noch in der Pentanreihe unschwer zum Ziel, nämlich zum Phenoxyamylen, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_3 \cdot CH:CH_2$ ¹⁾, und zwar dank dem Umstand, daß das ϵ -Phenoxy-amyljodid, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_5 \cdot J$, durch die Braunsche Piperidin-Aufspaltung zu einem auch in größerer Menge relativ leicht faßbaren Körper geworden ist. Schon der Aufstieg zum Phenoxy-hexyljodid, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_6 \cdot J$, aus welchem Phenoxy-hexylen, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot CH:CH_2$, zu erhalten sein sollte, ist indessen ein etwas mühsamer²⁾, und noch mehr wachsen natürlich die Schwierigkeiten, wenn man in die noch höheren Reihen einzudringen versucht²⁾; dazu kommt noch, daß von dem Punkt ab, wo die Kette X in einer Ammoniumbase $X \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ mehr wie sechs an einander gereichte Kohlenstoffatome enthält, der Zerfall der Base kein reines Olefin mehr aus X entstehen läßt, sondern zugleich den entsprechenden, schwer zu entfernenden Alkohol $X \cdot OH$ liefert³⁾.

Einen Weg nun, der die sich hier in unangenehmer Weise häufenden Schwierigkeiten zu überwinden gestattet, fanden wir auf Grund zweier Beobachtungen: erstens, daß phenoxylierte Jodide, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_x \cdot J$, sobald das Jod aus der Nachbarschaft des Phenolrestes wegrückt, die Reaktionsfähigkeit der gewöhnlichen Alkyljodide gegen Magnesium zeigen (Abschnitt I) und zweitens, daß die von Tiffeneau⁴⁾ beobachtete leichte Umsetzung von Magnesiumbrombenzol, $C_6H_5 \cdot MgBr$, und Allylbromid, $C_3H_5 \cdot Br$, zu Allylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_3H_3$, auf alle Arten von Magnesiumhalogen-alkylaten, also auch auf die mit Jodäthern entstehenden Verbindungen, anwendbar ist (Abschnitt II): so konnten wir vom Phenoxy-amyljodid, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_5 \cdot J$, mit Magnesium und Trioxymethylen leichter, als dies bisher möglich war, zum Phenoxy-hexylalkohol, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_6 \cdot OH$, und Phenoxy-hexyljodid, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_6 \cdot J$, aufrücken und waren ferner mit Leichtigkeit imstande, aus Phenoxy-butyljodid, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot J$, Magnesium und Allylbromid das Phenoxy-heptylen, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_5 \cdot CH:CH_2$, und aus Phenoxy-amyljodid in analoger Weise das Phenoxy-octylen, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_6 \cdot CH:CH_2$ aufzubauen. Auch die Darstellung der dem Tribrombutan entsprechenden Tribromide, $Br \cdot (CH_2)_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ und $Br \cdot (CH_2)_6 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, ließ sich aus ihnen in der erwarteten Weise bewerkstelligen.

¹⁾ A. 382, 1 [1911].

²⁾ J. v. Braun und C. Müller, B. 39, 4110 [1906].

³⁾ A. 382, 1 [1911].

⁴⁾ C. r. 139, 481 [1904].

Die Umwandlung der aus Tribromiden mit Magnesium entstehenden ungesättigten Magnesiumbrom-Verbindungen in ungesättigte Jodide hatten wir bisher¹⁾, den Angaben von Bodroux folgend, durch Behandlung mit elementarem Jod durchgeführt: bei einer mehrmaligen Wiederholung dieser Operation sahen wir aber allmählich ein, daß sie bei ungesättigten Magnesiumhalogen-Verbindungen sehr unzuverlässig verläuft, da sich das Jod auch an die Doppelbindungen anzulagern vermag, so daß die Ausbeute an dem ungesättigten Jodid oft nur eine minimale ist. Es galt also auch, für diesen letzten Teil des Weges, der zu ungesättigten Jodiden mit fernstehender Doppelbindung führt, ein neues Verfahren auszuarbeiten, und nach mehreren vergeblichen Anläufen hatten wir das Glück, in dem wenig in der Chemie bisher beachteten Jod-acetonitril, $J.CH_2.CN$, das gewünschte Reagens zu finden. Es setzt sich, wie im Abschnitt III gezeigt wird, mit allen Magnesiumhalogen-alkyl-Verbindungen nach der Gleichung:



um und ist im Gebiete der ungesättigten Körper dem elementaren Jod weit vorzuziehen.

I. Phenoxylierte Jodide und Magnesium.

Daß halogenierte Äther, $RO.(CH_2)_x.J$, worin R den Rest eines aliphatischen Alkohols (z. B. Methyl oder Amyl) bedeutet, sich mit Magnesium in derselben Weise wie sauerstofffreie Halogenverbindungen umsetzen, hat vor mehreren Jahren Hamonet²⁾ gezeigt. Für synthetische Zwecke hat aber diese Beobachtung keinen besonders großen Wert, da diese Äther, wie wir kürzlich betont haben³⁾, ungemein schwer in etwas größerer Menge ganz rein darzustellen sind. Eine viel bequemere Darstellung lassen, dank ihrem höheren Siedepunkte und dank der Alkalilöslichkeit des Phenols, die phenoxylierten Verbindungen $C_6H_5O.(CH_2)_x.Br$ und $C_6H_5O.(CH_2)_x.J$ zu: für eines der Anfangsglieder dieser Reihe, das Brom-phenetol, hat aber Griguard⁴⁾ vor einiger Zeit gezeigt, daß es nicht instande ist, das Magnesium in normaler Weise zu binden, sondern beim Behandeln mit Magnesium und Äther unter Äthylenbildung versetzt wird. — Es war uns nun von vornherein wahrscheinlich, daß die Verhältnisse hier ähnlich wie bei der Einwirkung von Natrium auf phenoxylierte Jodide liegen würden: auch da findet bloß Zersetzung des jodierten Phenoläthers statt, wenn sich das Jod in der Nähe des Phenolrestes befindet, rückt

¹⁾ B. 44, 3062 [1911].

²⁾ C. r. 138, 975 [1904].

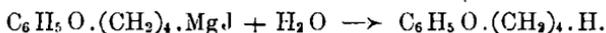
³⁾ B. 44, 3703, Anm. 1 [1911].

⁴⁾ C. r. 138, 1048 [1904].

es aber von der Phenolgruppe ab, so erfolgt, wie der eine von uns vor drei Jahren gezeigt hat¹⁾, in normaler Weise die Würtzsche Synthese. Unsere Erwartung, daß ganz analoge Erscheinungen bei der Grignardschen Reaktion zu beobachten sein würden, ging nun in der Tat vollständig in Erfüllung; das γ -Phenoxy-propyljodid, $C_6H_5O.(CH_2)_3.J$, ist noch ebenso wenig wie das Bromphenetol imstande, sich mit Magnesium zu einer komplexen Verbindung umzusetzen — es bleibt vielmehr fast völlig unverändert —, schon die Verlängerung der Polymethylen-Kette um ein Glied genügt aber, um einen normalen Verlauf der Reaktion zu ermöglichen. Bringt man

δ -Phenoxy-butyljodid $C_6H_5O.(CH_2)_4.J$ (1 Mol.)
und Magnesium (1 At.),

bei Gegenwart der etwa dreifachen Menge trocknen Äthers zusammen, so findet in der Kälte keine merkliche Umsetzung statt. Die Reaktion setzt aber bei gelindem Erwärmen ziemlich energisch ein und wird durch etwa $\frac{3}{4}$ -stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Um den Umfang kennen zu lernen, in welchem die Grignardierung einerseits und die synthetische Wirkung des Magnesiums andererseits stattfinden, wurde die Reaktionsmasse, die noch etwas unverbrauchtes Magnesium enthielt, in der üblichen Weise mit Eiswasser und verdünnter Säure versetzt, das Reaktionsprodukt ausgeäthert und das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende halogenfreie, angenehm riechende, zum Teil in der Kälte erstarrende Öl der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Der flüchtige Teil stellte ein farbloses, angenehm riechendes Öl dar, siedete nach dem Trocknen unter 9 mm Druck völlig konstant bei 87° und besaß die erwartete Zusammensetzung des *n*-Butyl-phenyl-äthers,



0.2029 g Subst : 0.5959 g CO_2 , 0.1721 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80 H 9.33.

Gef. » 80.1, » 9.42.

Seine Menge betrug fast 12 g aus 30 g Phenoxy-butyljodid, was einer außerordentlich günstigen Ausbeute von über 70% entspricht. Im Rückstand von der Wasserdampfdestillation blieb ein schnell festwerdendes Öl, das sich als sehr schwer löslich in kaltem Alkohol erwies und leicht als 1.8-Diphenoxy-octan, $C_6H_5O.(CH_2)_8.O.C_6H_5$ (Schmp. 83°), identifiziert werden konnte. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug nicht ganz 6 g, was einer etwas über 25% betragenden synthetischen Wirkung des Magnesiums entspricht.

¹⁾ J. v. Braun, B. 42, 4541 [1909].

ϵ -Phenoxy-amylijodid, $C_6H_5O.(CH_2)_5.J$ und Magnesium reagieren in ganz derselben Weise mit einander, und der Umfang, in welchem Grignardierung und Halogenentziehung stattfindet, entspricht auch den Verhältnissen in der niederen Reihe. Aus 20 g Jodäther konnten nämlich auf der einen Seite 3 g (d. h. ca. 30%) mit Wasserdampf nicht flüchtiges 1.10-Diphenoxy-decan, $C_6H_5O.(CH_2)_{10}.OC_6H_5$ (Schmp. 86°), und auf der anderen Seite fast 8 g (d. h. etwas über 70%) eines leicht flüchtigen, angenehm riechenden Öls gewonnen werden, das unter 17 mm völlig konstant bei 111° siedete und die erwartete Zusammensetzung des *n*-Amyl-phenyl-äthers, $C_6H_5O.(CH_2)_5.H$, besaß.

0.1383 g Sbst.: 0.4071 g CO_2 , 0.1242 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O$. Ber. C 80.49, H 9.45.

Gef. » 80.28, » 10.04.

Zum Monophenyläther des 1.5-Pentamethylen-glykols, $C_6H_5O.(CH_2)_5.OH$, kann man in der bekannten Weise gelangen, wenn man durch die aus $C_6H_5O.(CH_2)_5.J$ und Magnesium hergestellte ätherische Lösung trocknen Sauerstoff ca. 2 Stunden durchleitet. Die Absorption ist allerdings auch dann noch keine vollständige, denn wenn man das in der üblichen Weise isolierte und getrocknete Produkt fraktioniert, erhält man einen recht beträchtlichen Vorlauf ($105\text{--}110^\circ$ unter 9 mm), der aus Phenyl-amy-läther besteht; die Temperatur steigt dann langsam, und bei $135\text{--}180^\circ$ destilliert die Hauptmenge des neuen Alkohols über, während das schnell fest werdende Diphenoxy-decan im Kolben zurückbleibt. Durch wiederholte Destillation stellt sich der Siedepunkt des monophenylierten Glykols auf $150\text{--}155^\circ$ unter 11 mm ein: es stellt eine glycerinähnliche, farblose, geruchlose Flüssigkeit dar, die aber wegen hartnäckig anhaftender geringer Mengen des Phenyl-amy-läthers und Diphenoxy-decans nicht völlig scharfe Analysenwerte lieferte. Die Benzoylverbindung ist ölig, sehr schön krystallisiert läßt sich aber mit Hilfe von Phenylisocyanat das Phenylurethan, $C_6H_5O.(CH_2)_5.O.CO.NH.C_6H_5$, erhalten, das in Ligroin wenig löslich ist und bei 93° schmilzt.

0.1173 g Sbst.: 0.3097 g CO_2 , 0.0758 g H_2O .

$C_{18}H_{21}O_3N$. Ber. C 72.24, H 7.03.

Gef. » 72.01, » 7.18.

Leichter als zum phenylierten Glykol der Pentamethylenreihe gelangt man zu seinem nächst höheren Homologen $C_6H_5O.(CH_2)_6.OH$, wenn man in die aus $C_6H_5O.(CH_2)_5.J$ und Magnesium bereitete Lösung Trioxymethylen ($1\frac{1}{2}$ Mol.) einträgt und 20 Stunden zum gelinden Sieden erwärmt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes geht im Vakuum von etwa $110\text{--}200^\circ$ ein Gemenge von wenig Phenyl-

amyläther, vom monophenylierten Glykol, und kleinen Mengen des Diphenoxydecans über, während die Hauptmenge des letzteren im Kolben zurückbleibt. Durch wiederholte Destillation läßt sich unschwer eine unter 13 mm bei 175° scharf siedende Hauptfraktion isolieren, die das recht reine phenylierte Glykol darstellt.

0.1103 g Sbst.: 0.2991 g CO₂, 0.0936 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.24, H 9.35.

Gef. » 73.95, » 9.49.

Sie bildet eine sirupdicke, farb- und geruchlose Flüssigkeit, ist mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln mischbar und erstarrt auch nach monatelangem Stehen nicht. Ihre Menge entspricht etwas über 40% des angewandten Phenoxy-amyljodids, so daß der Übergang von der Phenoxy-pentan- zur Phenoxy-hexan-Reihe hier mit etwas schlechterer Ausbeute erfolgt, als wenn man den Weg über das Nitril, C₆H₅O.(CH₂)₅.CN, und die Base C₆H₅O.(CH₂)₆.NH₂ wählt¹⁾. Trotzdem ist das Verfahren dieser früheren Methode weit überlegen, erstens, weil die Operationen viel einfacher sind, und zweitens, weil als Nebenprodukt neben dem Phenoxy-hexylalkohol in ca. 30% Ausbeute das wertvolle 1.10-Diphenoxy-decan gewonnen werden kann.

Das Phenylurethan des Phenoxy-hexylalkohols bildet sich unter schwacher Erwärmung mit Hilfe von Phenylisocyanat, ist in Ligroin schwer löslich und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Ligroin bei 102°.

0.1296 g Sbst.: 5.3 ccm N (21°, 747 mm).

C₁₉H₂₃ON₃. Ber. N 4.47. Gef. N 4.57.

Erwärmt man den Alkohol mit der etwa doppelten Gewichtsmenge rauchender Jodwasserstoffsäure 2 Stunden auf 80°, so findet ein Ersatz des Hydroxyls durch Jod und Bildung des früher aus Phenoxyhexylchlorid, C₆H₅O.(CH₂)₆.Cl und Jodnatrium²⁾ erhaltenen Phenoxy-hexyljodids statt, ohne daß greifbare Mengen Phenol abgespalten werden. Mit Chlor- und Bromphosphor wird man zweifellos leicht das phenoxylierte Chlorid und Bromid fassen können. — Weniger glücklich als bei der Synthese von Phenoxy-hexylalkohol waren wir bei dem Versuch, vom Phenoxy-amyljodid aus mit Magnesium und Äthylenchlorhydrin³⁾ direkt zum nächsthöheren Glied, dem Phenoxy-heptylalkohol, C₆H₅O.(CH₂)₇.OH, aufzurücken; die Umsetzung verläuft sehr unvollständig — auch wenn bei Gegenwart von Toluol mehrere Stunden auf 130° erwärmt wird —, und bei der Aufarbeitung der Reaktionsmasse konnte neben großen Mengen Phe-

¹⁾ Vergl. J. v. Braun und K. Müller, B. **39**, 4110 [1906].

²⁾ B. **39**, 4110 [1906].

³⁾ Vergl. Grignard, C. r. **141**, 44 [1905]; A. ch. [8] **10**, 23 [1907].

nyl-ämylätber und Dipbenoxy-decan nur eine ganz geringe Menge einer zwischen 150° und 200° (12 mm) siedenden Fraktion erhalten werden. Der stufenweise Aufbau dieses Alkohols wird sich dagegen leicht durchföhren lassen, denn ζ -Phenoxy-hexyljodid, $C_6H_5O.(CH_2)_6.J$ und Magnesium reagieren, wie wir uns durch einen kleinen Versuch überzeugten und wie kaum anders zu erwarten war, mit derselben Leichtigkeit mit einander, wie dies in den zwei niederen Reihen der Fall ist.

Im Zusammenhang mit den beschriebenen Versuchen sind wir auch der Frage näher getreten, ob es wohl möglich ist, von den phenoxylierten Jodiden, $C_6H_5O.(CH_2)_x.J$, aus mit Magnesium und Ortho-ameisensäureester zu den Acetalen, $C_6H_5O.(CH_2)_x.CH(OC_2H_5)_2$, und daraus zu phenoxyhaltigen Aldehyden zu gelangen; wir stießen hier jedoch auf ähnliche Schwierigkeiten, wie kürzlich¹⁾ bei unseren Versuchen mit fettaromatischen Jodiden und waren nicht imstande, greifbare Mengen der phenoxylierten Acetale zu fassen. Dagegen fanden wir, daß die Nitro-Methode, die bei der Darstellung der aliphatischen Dialdehyde²⁾ und der fettaromatischen Aldehyde¹⁾ so gute Dienste leistet, sich auch hier voraussichtlich bewähren wird. Wenn man beispielsweise γ -Phenoxy-propyljodid, $C_6H_5O.(CH_2)_3.J$, mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Silbernitrit bei Gegenwart von etwas Äther erst in der Kälte, dann 1 Stunde auf dem Wasserbade behandelt, 12 Stunden stehen läßt und den halogenfreien ätherischen Auszug fraktioniert, so erhält man neben einem wie gewöhnlich aus dem Nitrit, $C_6H_5O.(CH_2)_3.O.NO$, bestehenden Vorlauf als Hauptfraktion (65%) bei 171—177° (17 mm), das fast ganz reine Nitroprodukt, $C_6H_5O.(CH_2)_3.NO_2$, als schwach gelbe, angenehm riechende Flüssigkeit.

0.1240 g Sbst.: 0.2696 g CO_2 , 0.0707 g H_2O . — 0.1846 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 748 mm).

$C_9H_{11}O_2N$. Ber. C 59.67, H 6.08, N 7.74.

Gef. » 59.30, » 6.33, » 7.58.

Ebenso leicht ist das zu ca. 50% entstehende Phenoxy-nitropentan, $C_6H_5O.(CH_2)_5.NO_2$, zu fassen, das unter 16 mm zwischen 203° und 209° siedet.

0.1285 g Sbst.: 0.2955 g CO_2 , 0.0868 g H_2O . — 0.1918 g Sbst.: 12.1 ccm N (25°, 760 mm).

$C_{11}H_{15}O_3N$. Ber. C 63.15, H 7.68, N 6.70.

Gef. » 62.70, » 7.55, » 7.00.

Beide Nitroverbindungen werden, wenn man sie in der früher genau beschriebenen Weise mit Zinnchlorür behandelt, zu den

¹⁾ B. 45, 384 [1911].

²⁾ J. v. Braun und W. Sobocki, B. 44, 2526 [1911].

Oximen, $C_6H_5O.(CH_2)_2.CH:NOH$ und $C_6H_5O.(CH_2)_4.CH:NOH$, reduziert, die wir durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt haben.

Das Phenoxy-propionaldoxim schmilzt bei 142° ,

0.1654 g Subst.: 13.4 ccm N (28° , 752 mm).

$C_9H_{11}NO_2$. Ber. N 8.49. Gef. N 8.75,

das Phenoxy-valeraldoxim bei $112-113^\circ$.

0.1021 g Subst.: 6.6 ccm N (27° , 758 mm).

$C_{11}H_{15}NO_2$. Ber. N 7.26. Gef. N 7.12.

Wie in der fettaromatischen Reihe, ist die Ausbeute an den reinen Oximen keine sehr große; wie dort hoffen wir aber, auch hier beim genaueren Studium der Reduktionsbedingungen die Aldehyde selbst, die nach mancher Richtung von Interesse sein dürften, in nicht schlechter Ausbeute zu fassen.

II. Magnesiumhalogen-alkylate und Allylbromid.

Die interessante Beobachtung von Tiffeneau¹⁾, daß Allylbromid im Gegensatz zu den anderen Halogenalkylen schon bei tiefer Temperatur mit Phenyl- und *p*-Anisyl-magnesiumbromid unter Bildung von Allylbenzol, $C_6H_5.C_3H_5$, resp. Esdragol reagiert, ist lange, wie es scheint, ganz vereinzelt geblieben. Erst vor kurzem, als wir bereits mit Versuchen begonnen hatten, die die Anwendbarkeit dieser Reaktion in verschiedenen Gebieten prüfen sollten, ist noch von C. de Rességuier²⁾ festgestellt worden, daß auch das hexahydrierte Phenyl-magnesiumbromid sich mit Allylbromid zu Allyl-cyclohexan umsetzt. Neben dem Cyclohexylbromid, wo wir zum selben Ergebnis wie Rességuier kamen, haben wir noch Monohalogen-Derivate der Fettreihe, Dihalogen-paraffine, fettaromatische Halogenverbindungen und endlich auch phenoxylierte Jodide in den Kreis der Untersuchung gezogen und konnten feststellen, daß sich die Reaktion überall recht glatt abspielt. Für synthetische Zwecke dürfte sie mancherlei Anwendungen, namentlich beim Aufbau verzweigter fettaromatischer Verbindungen, finden (vergl. weiter unten); bei gejedeten Äthern erschließt sie, wie wir in der Einleitung auseinandergesetzt haben, den Zugang zu ungesättigten Halogenverbindungen. — Wir geben im Folgenden kurz die Resultate wieder, die wir mit *n*-Octyl-bromid, 1,4-Dijod-butan, 1,5-Dijod-pentan, Cyclohexyl-bromid, Phenyl-äthyl-bromid, Phenyl-propyl-bromid, Phenyl-amyl-bromid, Phenoxy-butyl-jodid und Phenoxy-amyl-jodid erhalten haben. Die Arbeitsweise war in allen Fällen die gleiche: zu der aus dem

¹⁾ C. r. 139, 481 [1904].

²⁾ Bl. [4] 7, 431 [1910].

Halogenalkyl und Magnesium bereiteten ätherischen Lösung wurde unter guter Eiskühlung tropfenweise die anderthalbfache berechnete Menge Allylbromid gegeben, zur Vollendung der Umsetzung 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, und nach Zersetzung der Reaktionsmasse in der üblichen Weise und gutem Trocknen fraktioniert. Das aus einem Halogenalkyl X.Br erhaltene Allylprodukt $X.C_3H_5$ ist in der mittleren Fraktion enthalten: der Vorlauf enthält die geringe, nicht mit Allylbromid in Reaktion getretene Menge Halogenalkyl als Kohlenwasserstoff X.H, der Nachlauf den durch die kondensierende Wirkung des Magnesiums gebildeten höhermolekularen Kohlenwasserstoff X.X. Die Ausbeuten sind recht gut und erreichen in einigen Fällen 70%. — Daß während der Reaktion keine Verschiebung der Doppelbindung eintritt und die entstehenden Körper alle an ihrem Ende ungesättigt sind, war bereits aus dem Tiffeneauschen Versuch mit Brombenzol und Allylbromid zu schließen; wir haben zur Sicherheit noch in zwei anderen Fällen — beim Dijodpentan und dem δ -Phenoxy-butyljodid — den Beweis erbracht, beim Dijod-pentan auf oxydativem Wege, beim Jodbutyläther durch Umwandlungen, die im Abschnitt III geschildert werden.

Octylbromid, $C_8H_{17}Br$ (aus *n*-Octylalkohol und Bromwasserstoffsäure), liefert, nachdem bis 150° ein kleiner Vorlauf übergegangen ist, bei 175 — 205° eine wesentlich aus Undecylen, $C_{11}H_{22}.CH:CH_2$, bestehende Hauptfraktion (65%), der bei 280 — 290° ein aus Hexadecan, $C_{16}H_{34}$ (Schmp. 18°), bestehender Nachlauf folgt. Die Hauptmenge des Undecylens siedet bei 188 — 190° als wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

0.1148 g Sbst.: 0.3602 g CO_2 , 0.1493 g H_2O .

$C_{11}H_{22}$. Ber. C 85.70, H 14.30.

Gef. » 85.57, » 14.52.

$d_4^{20} = 0.7630$, $n_D^{20} = 1.4284$, Mol.-Ref. = 52.31 ($C_{11}H_{22}$ ber. 52.34).

1.5-Dijod-pentan, $J.(CH_2)_5.J$, welches mit Magnesium genau zur Hälfte die Dimagnesium-Verbindung $JMg.(CH_2)_5.MgJ$ liefert¹⁾, ergibt ein intensiv riechendes Öl, von dem fast 50% unter 22 mm bei 86 — 115° übergehen; dann beginnt die Temperatur schneller zu steigen, und es destilliert bis weit über 200° kontinuierlich ein zum Schluß fest werdendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das seine Entstehung der Gegenwart von Komplexen, $JMg.(CH_2)_5.X.MgJ$, in der mit Magnesium behandelten Dijodpentan-Lösung verdankt. Die im wesentlichen das Undekadien, $CH_2:CH.(CH_2)_7.CH:CH_2$, enthaltende niedere

¹⁾ J. v. Braun und W. Sobiecki, B. 44, 1918 [1911].

Fraktion destilliert beim nochmaligen Fraktionieren zum größten Teil bei 70–72° unter 10 mm Druck über.

0.1841 g Sbst.: 0.5846 g CO₂, 0.2204 g H₂O.

C₁₁H₂₀. Ber. C 86.84, H 13.16.

Gef. » 86.60, » 13.30.

$d_4^{20} = 0.769$, $n_D^{20} = 1.4398$, Mol.-Ref. = 51.95 (C₁₁H₂₀ ber. 51.97).

Sie riecht sehr intensiv und ist an der Luft trotz ihres doppelt ungesättigten Zustandes recht beständig. Oxydiert man sie mit einer 8–9 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Permanganat in sodaalkalischer Lösung, so läßt sich aus dem Filtrat vom Manganschlamm nach dem Konzentrieren und Ansäuern absolut reine, bei 106° schmelzende Azelainsäure, CO₂H.(CH₂)₇.CO₂H, isolieren¹⁾.

1.4-Dijod-butan, J.(CH₂)₄.J, liefert ganz analog das doppelt ungesättigte Dekadien, CH₂:CH.(CH₂)₆.CH:CH₂, welches wahrscheinlich identisch ist mit dem aus Dekamethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd, OH.N(CH₃)₃.(CH₂)₁₀.N(CH₃)₃.OH, durch Destillation erhaltenen Kohlenwasserstoff²⁾, bei 170° siedet und ebenso intensiv wie das höhere Homologe riecht. Die Ausbeute ist, wegen der Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs mit Äther, nicht sehr befriedigend.

0.1446 g Sbst.: 0.4586 g CO₂, 0.1754 g H₂O.

C₁₀H₁₈. Ber. C 86.95, H 13.05.

Gef. » 86.53, » 13.57.

Aus Cyclohexylbromid, C₆H₁₁Br, konnten wir dadurch, daß wir wie in allen anderen Fällen die anderthalbfache Menge Allylbromid anwandten, eine etwas bessere Ausbeute (42 %) an Allylcyclohexan erhalten, als de Ressayier. Siedepunkt (150–151°, 760 mm), Dichte und Lichtbrechung unseres Kohlenwasserstoffs zeigten nur ganz geringe Abweichungen gegenüber den Angaben des französischen Forschers.

Phenyl-äthylbromid, C₆H₅.(CH₂)₂.Br, Magnesium und Allylbromid liefern, neben geringen Mengen Äthylbenzol und einem auch nur in geringer Menge entstehenden höher siedenden Produkt, mit 70 % Ausbeute, eine bei 75–85° (10 mm) siedende Fraktion, die bei nochmaligem Destillieren fast der gesamten Menge nach bei 77–78°

¹⁾ Anm. während der Korrektur. Aus dem inzwischen erschienenen Registerheft der »Berichte« haben wir ersehen, daß im vergangenen Jahr Hr. Reformatzky mit zwei Mitarbeitern (B. 44, 1885 [1911]) dasselbe Undekadien auf demselben Wege erhalten hat. Unser Präparat scheint indessen etwas reiner zu sein.

²⁾ J. v. Braun, A. 386, 273 [1912].

unter 10 mm Druck, bei 203—204° bei gewöhnlichem Druck übergeht.

0.1590 g Sbst.: 0.5238 g CO₂, 0.1426 g H₂O.

C₁₁H₁₄. Ber. C 90.35, H 9.65.

Gef. » 89.87, » 10.03.

$d_4^{20} = 0.8889$, $n_D^{20} = 1.5065$, Mol.-Ref. = 48.84 (C₁₁H₁₄ ber. 49.06).

Die Dichte dieses Kohlenwasserstoffs ist, wie der Siedepunkt, ein wenig verschieden von den Daten, die der eine von uns im vergangenen Jahr¹⁾ für das Zerfallsprodukt von Phenylamyl-trimethylammoniumhydroxyd, C₆H₅·(CH₂)₅·N(CH₃)₃·OH, ermittelt hat (Sdp. 197—198°, $d_4^{20} = 0.8851$), so daß die damals geäußerte Vermutung, es könne vielleicht bei der Destillation der quartären Base eine sekundäre partielle Verschiebung der Doppelbindung im neu gebildeten Kohlenwasserstoff stattfinden, zuzutreffen scheint. Daß die mit Hilfe von Allylbromid gebildete Verbindung an ihrem Ende ungesättigt ist [C₆H₅·(CH₂)₃·CH:CH₂], kann, außer aus ihrer Bildungsweise, auch aus der großen Schwierigkeit geschlossen werden, mit der sie Halogenwasserstoffsäuren addiert. Erhitzt man sie mit der 4-fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure 10 Stunden im Rohr auf 100°, so bleiben über $\frac{3}{4}$ völlig unverändert; bei weiterem 2-tägigen Erwärmen ist kaum die Hälfte umgesetzt, und erst wenn die unverdünnte Substanz mit Bromwasserstoff bei 0° gesättigt und 20 Stunden auf 100° erwärmt wird, ist die Anlagerung eine vollständige. In ganz geringem Maße spaltet das neue Bromid — dem natürlich die Formel C₆H₅·(CH₂)₃·CH(CH₃)·Br zu erteilen ist — im Gegensatz zum endständig bromierten Körper C₆H₅·(CH₂)₅·Br²⁾ — auch beim Destillieren im Vakuum Bromwasserstoff ab, so daß man neben der Hauptmenge, die unter 13 mm bei 137—139° siedet, einen kleinen bromärmeren Vorlauf bekommt. Das 1-Methyl-4-phenyl-butylbromid ist ganz farblos, verändert sich beim Stehen nicht und riecht weit weniger intensiv als das isomere Phenyl-5-amylbromid.

0.1450 g Sbst.: 0.3104 g CO₂, 0.0888 g H₂O. — 0.1186 g Sbst.: 0.0934 g Ag Br.

C₁₁H₁₅Br. Ber. C 58.15, H 6.61, Br 35.22.

Gef. » 58.38, » 6.85, » 35.31.

Wie in dem analog gebauten, kürzlich²⁾ beschriebenen Bromid aus Phenoxy-butylen [C₆H₅O·(CH₂)₂·CH(CH₃)·Br], ist das Brom im Methyl-phenyl-butylbromid recht fest gebunden. Will man es beispielsweise gegen Cyan austauschen, so ist mehrtägiges Kochen mit

¹⁾ J. v. Braun, A. 382, 48 [1911].

²⁾ Vergl. weiter unten. ²⁾ B. 44, 3699 [1911].

Cyankalium in wäßrig-alkoholischer Lösung erforderlich. Dabei wird in geringer Menge Bromwasserstoff abgespalten, und man erhält, wenn man das Reaktionsprodukt im Vakuum fraktioniert, einen kleinen Brom- und Stickstoff-freien, um 100° siedenden, ungesättigten Vorlauf. Dann steigt schnell die Temperatur, und bei 150—154° destilliert das Nitril, $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(CH_3).CN$, als farblose, nur ganz schwach riechende Flüssigkeit.

0.1126 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{12}H_{15}N$ Ber. N 8.09. Gef. N 7.9.

Die durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali daraus dargestellte 1-Methyl-phenyl-4-valeriansäure, $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(CH_3).CO_2H$, ist flüssig und siedet völlig konstant unter 8 mm bei 178°.

0.1187 g Sbst.: 0.3252 g CO_2 , 0.0924 g H_2O .

$C_{12}H_{16}O_2$. Ber. C 75.00, H 8.33.

Gef. » 74.71, » 8.71.

Wie die isomere 5-Phenyl-capronsäure¹⁾ liefert sie ein weißes, lichtbeständiges Silbersalz (ber. Ag 36.1, gef. Ag 35.8), unterscheidet sich aber von ihr, außer durch den etwas konstanteren und höher gelegenen Siedepunkt, auch dadurch, daß sie beim Abkühlen mit Äther-Kohlensäure nicht krystallinisch erstarrt, sondern eine glasige Konsistenz annimmt.

Phenyl-propylbromid, $C_6H_5.(CH_2)_3.Br$, verhält sich in Bezug auf den Umfang, in dem es mit Allylbromid zu Phenylhexylen, $C_6H_5.(CH_2)_4.CH:CH_2$, zusammentritt, der Phenyläthyl-Verbindung ganz analog. Das Reaktionsprodukt ist in der beim ersten Fraktionieren zwischen 90° und 105° (13 mm) übergehenden Fraktion enthalten, die bei nochmaligem Destillieren sehr konstant bei 94—95° (10 mm) übergeht. Der Kohlenwasserstoff besitzt einen sehr angenehmen Geruch.

0.1919 g Sbst.: 0.6318 g CO_2 , 0.1765 g H_2O .

$C_{12}H_{16}$. Ber. C 90.00, H 10.00.

Gef. » 89.80, » 10.22.

$d_4^{20} = 0.8839$, $n_D^{20} = 1.5033$, Mol.-Ref. = 53.54 ($C_{12}H_{16}$ [4] ber. 53.67).

Wie das Phenylamylen, so addiert auch das Phenylhexylen recht schwer Halogenwasserstoffsäuren. Das wie in der niederen Reihe dargestellte Produkt der Bromwasserstoffanlagerung, dem man natürlich die Formel eines 1-Methyl-phenyl-5-amylobromids, $C_6H_5.(CH_2)_4.CH(CH_2).Br$, zuerteilen muß, siedet, nachdem unter 10 mm Druck bei 140—150° ein kleiner Vorlauf übergegangen ist, der Haupt-

¹⁾ J. v. Braun, B. 44, 2873 [1911].

sache nach ohne Rückstaud bei 152—156° und riecht weniger stark wie das isomere Phenyl-hexylbromid, $C_6H_5.(CH_2)_6.Br$.

0.1192 g Sbst.: 0.2612 g CO_2 , 0.0776 g H_2O . — 0.1190 g Sbst.: 0.0937 g AgBr.

$C_{12}H_{17}Br$. Ber. C 59.75, H 7.05, Br 33.18.
Gef. » 59.76, » 7.28, » 33.41.

Das Bromid reagiert — und dasselbe wird natürlich auch beim niederen Homologen der Fall sein — mit Magnesium in Äther zwar weniger energisch wie die primären Bromide, $C_6H_5.(CH_2)_x.Br$, aber die Reaktion kann durch Erwärmen leicht vervollständigt werden. Von den Umsetzungen der neugebildeten Magnesiumverbindung haben wir einstweilen ihre Reaktion mit Trioxymethylen näher untersucht, die in der üblichen Weise durchgeführt wurde. Aus dem Reaktionsprodukt konnten wir leicht, neben einem Vorlauf (102—140° unter 13 mm) und einem zähen, gelben, nicht destillierbaren Rückstand, eine bei 164—175° siedende Hauptfraktion isolieren, die, nochmals destilliert, unter 13 mm der Hauptsache nach bei 160—163° übergang und die Zusammensetzung des erwarteten 2-Methyl-6-phenyl-hexylalkohols, $C_6H_5.(CH_2)_4.CH(CH_3).CH_2.OH$, besaß.

0.1290 g Sbst.: 0.3823 g CO_2 , 0.1234 g H_2O .

$C_{13}H_{20}O$. Ber. C 81.25, H 10.42.
Gef. » 80.85, » 10.70.

Die Verbindung, die in einer Ausbeute von 40 % entsteht, unterscheidet sich im Geruch in charakteristischer Weise sowohl vom isomeren Phenylheptyl- als auch vom Phenylhexylalkohol: sie riecht intensiver als der erstere und angenehmer als der letztere, vor allem aber fällt ihr süßlicher Geruch dadurch auf, daß er viel mehr haftet, als dies bei den höheren unverzweigten fettaromatischen Alkoholen der Fall ist.

Phenyl-amylbromid, $C_6H_5.(CH_2)_5.Br$, das wir noch als recht hochmolekulares Bromid in den Kreis der Untersuchung zogen und das aus dem Phenylamylalkohol mit Bromwasserstoffsäure leicht dargestellt werden kann¹⁾ (Sdp. 144° unter 12 mm), liefert mit Magnesium und Allylbromid in einer zwar weniger als 70 % betragenden, aber doch noch recht guten Ausbeute (55 %) das Phenyl-octylen, $C_6H_5.(CH_2)_6.CH:CH_2$, das unter 8 mm sehr konstant bei 115—117° als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit siedet.

0.1198 g Sbst.: 0.3929 g CO_2 , 0.1146 g H_2O .

$C_{14}H_{20}$. Ber. C 89.36, H 10.64.
Gef. » 89.44, » 10.64.

$d_4^{20} = 0.8792$, $n_D = 1.4995$, Mol.-Ref. = 62.84 ($C_{14}H_{20}$ ber. 62.86).

¹⁾ Vergl. O. Kruber, Dissertation, Breslau 1912.

Aus δ -Phenoxy-butyljodid, $C_6H_5O.O.(CH_2)_4.J$, Magnesium und Allylbromid resultiert ein hellgelbes, partiell fest werdendes Öl, dessen größter Teil unter 9 mm von 120—170° siedet, schnell fest werdendes Diphenoxy-octan im Kolben hinterlassend. Aus dem Destillat lassen sich die geringen, darin enthaltenen Mengen Phenyl-butyl-äther durch langsames Destillieren abtrennen, der Heptenyl-phenyl-äther, $C_6H_5O.(CH_2)_5.CH:CH_2$, geht dann unter 8 mm bei 130—133° in einer Ausbeute von etwas über 50% als sehr angenehm riechende Flüssigkeit über.

0.1560 g Sbst.: 0.4686 g CO_2 , 0.1332 g H_2O .
 $C_{13}H_{18}O$. Ber. C 82.10, H 9.55.
 Gef. » 81.93, » 9.55.

Der Äther addiert — wie der kürzlich beschriebene Phenyl-butenyläther — mit Leichtigkeit 2 Atome Brom. Das Bromid erleidet zwar beim Destillieren eine geringe Zersetzung und läßt sich daher nicht analysenrein gewinnen. Reines Tribrom-heptan kann man aber daraus erhalten, wenn man es in rohem Zustande mit dem 4-fachen Volum rauchender Bromwasserstoffsäure etwa 100 Stunden lang (so schwer findet die Abspaltung des Phenols statt) in der Wasserbadkanone erwärmt. Nach Entfernung des Phenols mit Alkali bleibt das gänzlich unverharzte Tribromid zurück, das nach einem geringen Vorlauf fast farblos bei 150—155° (8 mm) übergeht und sich als ganz rein erweist.

0.3046 g Sbst.: 0.2748 g CO_2 , 0.1163 g H_2O . — 0.2115 g Sbst.: 0.3549 g AgBr.

$C_7H_{13}Br_3$. Ber. C 24.92, H 3.90, Br 71.18.
 Gef. » 24.61, » 4.27, » 71.39.

Es entsteht in einer Ausbeute von 70% (auf den ungesättigten Äther bezogen) und besitzt einen angenehmen, würzigen Geruch. Daß es die Bromatome in Stellung 1.6.7 enthält [$Br.(CH_2)_5.CHBr.CH_2Br$], wird im folgenden Abschnitt gesagt.

ϵ -Phenoxy-amylijodid, $C_6H_5O.(CH_2)_5.J$, läßt sich mit ganz derselben Ausbeute wie das niedere Homologe, in den Phenyl-octenyl-äther, $C_6H_5O.(CH_2)_6.CH:CH_2$, überführen, der unter 11 mm, nachdem ein kleiner Vorlauf vorausgegangen ist, bei 145—150° siedet und auch einen außerordentlich angenehmen Geruch aufweist.

0.1218 g Sbst.: 0.3672 g CO_2 , 0.1102 g H_2O .
 $C_{14}H_{24}O$. Ber. C 82.35, H 9.88.
 Gef. » 82.22, » 10.12.

Wie der Heptenyl-phenyläther, verschluckt auch der Octenyl-äther mit Leichtigkeit 2 Atome Brom unter Bildung eines flüssigen, gleichfalls nicht destillierbaren Dibromids. Wird dieses in der vorhin

angegebenen Weise mit Bromwasserstoffsäure behandelt, so resultiert unter Abspaltung von Phenol das 1.7.8-Tribromoctan, $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, das ohne merkliche Zersetzung unter 10 mm um 160° herum siedet, fast farblos ist und, wie das niedere Homologe, angenehmwürzigen Geruch aufweist.

0.1046 g Sbst.: 0.1669 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Br}_3$. Ber. Br 68.34. Gef. Br 67.92.

III. Magnesiumhalogen-alkylate und Jod-acetonitril.

Wie das 1.4.5-Tribromhexan, $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ ¹⁾, so reagieren auch das 1.3.4-Tribrombutan, $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, das 1.6.7-Tribromheptan, $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ und das 1.7.8-Tribromoctan, $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, wenn man sie in ätherischer Lösung mit Magnesium umsetzt und auf die in Lösung dann enthaltenen ungesättigten Magnesiumverbindungen $[\text{BrMg}(\text{CH}_2)_3\text{CH}:\text{CH}_2, \text{BrMg}(\text{CH}_2)_5\text{CH}:\text{CH}_2, \text{BrMg}(\text{CH}_2)_6\text{CH}:\text{CH}_2]$ Jod einwirken läßt, sehr lebhaft mit diesem. Die Flüssigkeiten färben sich aber sehr bald tief braun, und es ist kaum möglich, mit Sicherheit den Punkt zu fassen, wo die Umsetzung



zu Ende ist und die Anlagerung von Jod an die vorhandenen Doppelbindungen beginnt, ja diese Anlagerung scheint z. T. der Umsetzung I parallel zu laufen, so daß die Ausbeuten an dem ungesättigten Jodid X.J , welches nur mit viel Mühe aus dem Reaktionsgemisch herausfraktioniert werden kann, manchmal verschwindend geringe sind. Wir haben aus diesem Grunde eine Reihe von Versuchen mit Jodverbindungen an Stelle des elementaren Jods angestellt, einstweilen aber, wie einleitend bemerkt, nur im Jod-acetonitril einen Körper gefunden, der in befriedigender Weise die Aufgabe zu lösen erlaubte. Es mag sein, daß sich noch einige anorganische Verbindungen (z. B. Chlorjod), die wir bei der Fortführung der Versuche berücksichtigen wollen, als geeignet erweisen werden.

Daß sich das Jodacetonitril mit einer Magnesiumhalogenalkylverbindung nach der Richtung



und nicht etwa



umsetzt, wird offenbar durch die Doppelnatur des Magnesiums bedingt, welches einerseits als Metall ziemlich stark elektropositiven Charakter

¹⁾ B. 44, 3062 [1911].

besitzt, andererseits, wie bekannt, gern mit Kohlenstoff in Bindung tritt: der mit negativem Cyan beladene Methylrest CH_2CN muß sich ganz besonders zur Absättigung der Affinität des Magnesiums eignen.

Die früher von dem einen von uns angegebene Darstellung des Jodacetonitrils mit Methylanilin, Formaldehyd, Cyankalium und Jodmethyl als Ausgangsmaterial¹⁾, ist recht bequem und läßt sich auch mit größeren Mengen ohne jede Schwierigkeit durchführen. Die Umsetzung mit ätherischen Grignard-Lösungen findet sehr lebhaft statt und muß unter Kühlung und Schütteln vorsichtig vorgenommen werden; setzt man Wasser und verdünnte Säure zu und schüttelt durch, so gehen in den Äther neben unverbrauchtem Jodacetonitril das neue Jodid und der durch synthetische Wirkung des Magnesiums gebildete Kohlenwasserstoff; die saure wäßrige Lösung ist gewöhnlich trübe und scheidet meist etwas harzige Massen ab, offenbar als Folge der Zersetzung des cyanhaltigen Körpers $\text{BrMg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$. Wenn das neugebildete Jodid über 200° siedet, so läßt es sich vom unverbrauchten Jodacetonitril (Sdp. 75° unter 10 mm) durch Destillation trennen; anderenfalls erweist es sich als zweckmäßig, die Hauptmenge des durch Wasser leicht verseifbaren²⁾ Jodacetonitrils erst durch etwa 2—3-stündiges Erwärmen mit Wasser zu zerstören. — Wir haben das neue Verfahren zunächst an einigen bereits bekannten Beispielen ausprobiert und haben dann mit seiner Hilfe versucht, aus dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen 1.6.7-Tribrom-heptan, $\text{Br}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$, das Jod-heptylen, $\text{J}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2$, zu fassen.

Brom-benzol lieferte, nachdem es mit Magnesium in Reaktion gebracht und in der vorstehend beschriebenen Weise weiter behandelt worden war, in einer Ausbeute von 60% ein unter 11 mm bei $60\text{--}70^\circ$ siedendes Jodid, welches nur ganz schwach stickstoffhaltig war, in nur geringem Grade den beißenden, charakteristischen Geruch des Jodacetonitrils zeigte und als Jod-benzol dadurch charakterisiert werden konnte, daß es durch Eintropfen bei -15° in rauchende Salpetersäure quantitativ in das *p*-Nitro-jod-benzol, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{J}$, verwandelt wurde, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 172° schmolz.

0.1377 g Sbst.: 6.9 ccm N (22° , 756 mm).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{NJO}_2$. Ber. N 5.62. Gef. N 5.65.

Phenyl-propylbromid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{Br}$, ergab in derselben Weise ein Reaktionsprodukt, von dem ein kleiner Teil bei 10 mm bis 100° , die Hauptmenge (65% des Bromids) als reines Phenyl-propyljodid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{J}$, bei $118\text{--}123^\circ$ überging. Das Jodid wurde

¹⁾ J. v. Braun, B. 41, 2130 [1908].

²⁾ l. c.

durch Überführung in das früher ¹⁾ dargestellte Nitril der Phenylbuttersäure und Verseifung dieses letzteren zur γ -Phenyl-buttersäure selbst (Schmp. 52°) identifiziert.

1.4.5-Tribrom-hexan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, lieferte ein unter 12 mm bei 58—78° siedendes, stark jodhaltiges und zugleich nach ungesättigten Kohlenwasserstoffen riechendes Produkt. Die Gegenwart, der letzteren, die zum größten Teil aus $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ bestehen dürften und die bei der Jodhexen-Darstellung mit Hilfe von Jod ²⁾ nicht auftraten, erklärt sich dadurch, daß das Jodacetonitril sie nicht wie das Jod, durch Halogenanlagerung an die doppelte Bindung in höhersiedende Produkte verwandelt. Für die synthetische Verwendung des Jodhexens, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{J}$, — und analog zu bildender Jodide — dürfte ihre Gegenwart, auch wenn sie sich durch Fraktionieren nicht entfernen lassen, in den meisten Fällen nicht störend sein: die δ, ϵ -Heptensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ z. B., deren Bildung aus dem oben beschriebenen Reaktionsprodukt wir verfolgt haben, um darin mit Sicherheit die Gegenwart des Jodhexens nachzuweisen, konnten wir leicht erhalten, als wir die gesamte Fraktion 58—78° (12 mm) mit Cyankalium 8 Stunden kochten, das ölige, nach Fettsäurenitrilen riechende Produkt mit Alkali verseiften, die alkaliunlöslichen Kohlenwasserstoffe durch Ausäthern entfernten und die alkalische Lösung ansäuerten: Die Heptensäure zeigte den bekannten Sdp. 224—225° und war in einer Menge gebildet worden, die auf eine Umwandlung des Tribromhexans zu 50% in Jodhexen schließen ließ (5 g Säure aus 25 g Tribromid).

1.6.7-Tribrom-heptan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, setzt sich mit Magnesium genau so energisch wie das Tribrombutan und das Tribromhexan um. Das Reaktionsprodukt mit Jodacetonitril siedet, nachdem es zur Zerstörung des Jodacetonitrils einige Zeit in der Kälte mit Wasser geschüttelt worden ist, unter Hinterlassung eines kleinen, im Vakuum über 100° siedenden Rückstandes im wesentlichen unter 8 mm bei 60—70° (Ausbeute 65% der Theorie). Sein Jodgehalt stimmt zwar recht gut mit dem eines Jodheptylens, $\text{J} \cdot \text{C}_7\text{H}_{13}$, das kommt aber nur daher, weil das Produkt noch durch kleine Mengen sowohl von Jodacetonitril als auch von Kohlenwasserstoff verunreinigt ist. Ohne zunächst das Jodheptylen in ganz einheitlichem Zustand zu isolieren, haben wir uns einstweilen begnügt seine Gegenwart indirekt festzustellen und zwar durch Behandlung mit Trimethylamin. Diese verläuft recht energisch und liefert ein festes, ätherunlösliches quartäres Produkt, das nicht ganz scharf über 120° schmilzt. Löst man es

¹⁾ J. v. Braun, B. 43, 2837 [1910].

²⁾ B. 44, 3062 [1911].

in nicht zu viel heißem Alkohol und läßt erkalten, so krystallisiert in geringer Menge das bei 196° schmelzende, in Alkohol schwer lösliche, aus noch vorhandenem Jodacetonitril gebildete Trimethylcyanomethyl-ammoniumjodid, $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2.\text{CN}).\text{J}$, aus.

0.1285 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 755 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2\text{J}$. Ber. N 12.4. Gef. N 12.38.

Aus dem Filtrat wird durch Äther das Hauptprodukt als ein in Alkohol sehr leicht lösliches Jodid gefällt, das bei 120° schmilzt und, wie eine Mischprobe ergab, identisch ist mit dem kürzlich¹⁾ beschriebenen Trimethyl-6.7-heptenyl-ammoniumjodid, $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2)_5.\text{N}(\text{CH}_3)_3.\text{J}$.

0.1648 g Sbst.: 0.1371 g AgJ.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{J}$. Ber. J 44.88. Gef. J 44.95.

Da das letztere aus Heptenyl-dimethylamin, $\text{C}_7\text{H}_{13}.\text{N}(\text{CH}_3)_2$, gewonnen wurde, das seinerseits aus Bistrimethylheptamethylen-diammoniumhydroxyd, $\text{OH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_7.\text{N}(\text{CH}_3)_3.\text{OH}$, durch Destillation erhalten worden war, und aliphatische, beim Ammoniumhydroxyd-Zerfall entstehende Olefinbindungen keine Verschiebungen zu erleiden pflegen, so wird dadurch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, daß das Einwirkungsprodukt von Magnesium auf Tribromheptan, $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_5.\text{CH}:\text{CH}_2$ ist, das Tribromheptan die Bromatome in 1.6.7-Stellung enthält und der aus Phenoxybutyljodid, Magnesium und Allylbromid entstehende Äther die Doppelbindung am Ende der Kohlenstoffkette trägt.

Die ungesättigten Jodide, die nach den in dieser Mitteilung beschriebenen Methoden sich werden gewinnen lassen, dürften ein für vielseitige Untersuchungen geeignetes Material darstellen.

159. J. v. Braun und G. Kirschbaum: Die Chlorphosphor-Aufspaltung des Skatol-Ringes.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. April 1912.)

In der dritten Mitteilung über Synthesen in der fettaromatischen Reihe²⁾ wies der eine von uns darauf hin, daß es zur Ergänzung der Beobachtungen über die Geruchseigenschaften der unverzweigten Alkohole und Aldehyde von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_x.\text{OH}$ resp. $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_x.\text{CHO}$ u. a. erwünscht sei, auch eine Reihe von Gliedern mit

¹⁾ A. 386, 273 [1912].

²⁾ B. 45, 384 [1912].