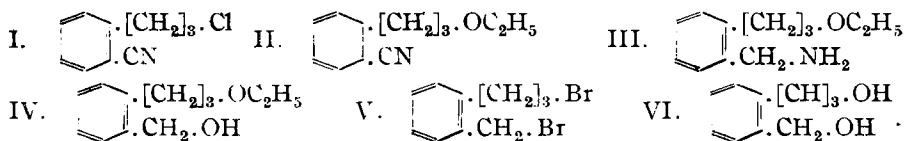


393. Julius v. Braun und Wilhelm Kaiser:
Synthesen in der fett-aromatischen Reihe, XV.: Über das *o*- γ -Brompropyl-benzylbromid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 15. August 1925.)

Nachdem uns kürzlich¹⁾ die Darstellung des *o*-Homo-xylylenbromids, Br.CH₂.C₆H₄.CH₂.CH₂.Br, geglückt war, das ein namentlich für die Gewinnung cyclischer Verbindungen der hydrierten Naphthalin- und Isochinolin-, ferner der Thio-isochroman-Reihe wertvolles Ausgangsmaterial darstellt, lag es nahe, Versuche in Angriff zu nehmen, die zum Homologen des Homo-xylylenbromids, dem *o*- γ -Brompropyl-benzylbromid (V) führen würden. Die Beobachtungen über das Verhalten des diesem Bromid entsprechenden Glykols VI, das so außerordentlich leicht schon beim Destillieren im Vakuum unter Wasser-Abspaltung einen Ringschluß zum Δ^1 -Dialin erleidet (l. c.), ließen es zwar fraglich erscheinen, ob das gewünschte Dibromid sich in einigermaßen reiner Form überhaupt würde fassen lassen, und machten es vor allem sehr unwahrscheinlich, daß man es aus dem Glykol mit Bromwasserstoffsäure oder mit Bromphosphor würde gewinnen können. Wenn auch diese letztere Erwartung leider in Erfüllung ging — das *o*- γ -Oxypropyl-benzylalkohol erwies sich wegen seiner Veränderlichkeit tatsächlich als Ausgangsmaterial für das ihm entsprechende Dibromid ganz ungeeignet —, so gelang es uns doch auf einem anderen, allerdings längerem Wege, das Ziel fast völlig glatt zu erreichen. Wir gingen bei der Synthese aus von dem aus Tetrahydro-chinolin erhältlichen *o*- γ -Chlorpropylbenzonitril (I), von dem wir kürzlich zeigen konnten²⁾, daß es nach Ersatz des Chlors durch den Phenoxyrest katalytisch in der Nitrilgruppe recht glatt hydriert werden kann. Genau so verhält sich die Äthoxyverbindung (II), die wir statt der Phenoxyverbindung anwandten, nachdem uns orientierende Versuche gezeigt hatten, daß die spätere Ablösung der Äthergruppe in diesem Fall leichter und glatter erfolgt.* Wird die Base III mit Hilfe von salpetriger Säure in den Oxy-äther IV verwandelt und dieser der Einwirkung konz. Bromwasserstoffsäure ausgesetzt, so gelingt es unter Bedingungen, deren Ermittlung allerdings sehr mühsam und zeitraubend war, sowohl das Hydroxyl als auch den Rest —OC₂H₅ durch Brom zu ersetzen und das gewünschte Dibromid in einem fast analysenreinen Zustand zu fassen.



Seine Struktur ließ sich durch Umwandlung in das quartäre Brommethylat des kürzlich beschriebenen *as*-Homo-tetrahydro-isochinolins³⁾, die sehr leicht mit Hilfe von Dimethylamin verläuft, beweisen. Wie hier die Angliederung eines stickstoff-haltigen Siebenrings an den Benzol-

¹⁾ J. v. Braun und F. Zobel, B. 56, 2142 [1923].

²⁾ J. v. Braun und F. Zobel, B. 56, 690 [1923].

³⁾ B. 56, 690 [1923].

kern erfolgt, so wird wahrscheinlich nach bekannten Methoden (z. B. mit Malonester) auch die Angliederung eines rein kohlenstoff-haltigen Siebenringes möglich sein. Die Angliederung eines schwefel-haltigen Ringes wird in der nachfolgenden Abhandlung geschildert.

Beschreibung der Versuche.

o- γ -Chlorpropyl-benzonitril (I) setzt sich mit fast 90% Ausbeute zum cyanierten Äther II um, wenn man es (1 Mol.) etwa 4 Stdn. mit einer Lösung von 1.3 At. Natrium in Äthylalkohol zum Sieden erhitzt; man gießt in Wasser, äthert aus und fraktioniert im Vakuum, wobei die Hauptmenge nach einem sehr geringen Vorlauf unter 16 mm um 150° als wenig gelb gefärbte, schwach riechende Flüssigkeit destilliert.

0.1249 g Sbst.: 8 ccm N (19°, 757 mm). — $C_{12}H_{15}ON$. Ber. N 7.40. Gef. N 7.34.

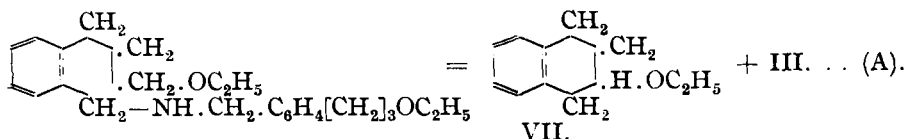
Mit Nickel in Dekalin-Lösung wird die Cyanverbindung unter einem Druck von 30 Atm. schon bei 100° leicht und schnell hydriert. Man verdünnt mit Äther, filtriert vom Nickel und fraktioniert im Vakuum, wobei man 1. das unterhalb von 100° siedende Dekalin und den bis 180° siedenden Teil und 2. den geringen bis gegen 280° siedenden Nachlauf auffängt. Die Fraktion 1 wird mit Salzsäure ausgeschüttelt, die saure Lösung alkalisch gemacht, ausgeäthert und fraktioniert, wobei in einer fast 60% des Nitrils entsprechenden Ausbeute die Äther-base III als farblose, unter 14 mm bei 155–158° siedende Flüssigkeit gewonnen wird. Die Base zieht an der Luft sehr schnell Kohlensäure an und wurde daher in Form ihres salzsauren Salzes analysiert.

Man erhält dieses in prachtvollen Nadeln, wenn man zur alkohol. Lösung des Amins etwas ätherische Salzsäure zusetzt, Äther bis zur Trübung gibt und ruhig stehen läßt. Es löst sich leicht in Wasser und schmilzt bei 112°.

0.0997 g Sbst.: 0.2298 g CO_2 , 0.0814 g H_2O . — 0.1311 g Sbst.: 0.0821 g $AgCl$.
 $C_{12}H_{20}ONCl$. Ber. C 62.72, H 8.78, Cl 15.44. Gef. C 62.88, H 9.14, Cl 15.50.

Sehr merkwürdig erweist sich das Verhalten der Fraktion 2. Wir waren auf Grund früherer Erfahrungen bei der Reduktion von Nitrilen⁴⁾ darauf vorbereitet, beim nochmaligen Fraktionieren dieses der Hauptsache nach über 200° siedenden Teiles, dessen Menge etwa 50% vom *o*- γ -Äthoxypropyl-benzylamin beträgt, das reine sekundäre Amin [$C_2H_5O \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot]_2NH$ zu fassen; überraschenderweise zeigte sich aber, daß beim nochmaligem Destillieren ein sehr bedeutender Teil bereits bei 130–160° (unter 16 mm), und nur ein geringer über 200° (Hauptmenge 250–260°) sich verflüchtigt, und bei wiederholter Destillation vermindert sich dieser Teil wieder erheblich. Das niedrig Siedende kann durch verdünnte Säure in einen stickstoff-haltigen Teil, der sich als primäres Amin III erweist, und einen stickstoff-freien Teil zerlegt werden, und wenn auch der letztere keine auf den Äther VII scharf stimmenden Analysenzahlen (vielleicht wegen eines partiellen sekundären Alkohol-Austritts) ergab, so ist wohl kaum daran zu zweifeln, daß wir es hier mit einem im wesentlichen nach der Gleichung A verlaufenden Vorgang zu tun haben, der wiederum — genau so wie das Verhalten des Glykols VI — in schöner Weise zeigt, wie außerordentlich groß die Bildungstendenz der Derivate des Tetrahydro-naphthalins ist. Die Gesamtausbeute an Base III kann dank diesem Zerfall leicht auf über 70% gebracht werden.

⁴⁾ B. 56, 1988 [1923].



Setzt man das Äthoxypropyl-benzylamin in der üblichen Weise in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit um, so gewinnt man mit 90% Ausbeute den Oxy-äther IV als leichtbewegliche, fast geruchlose, unter 15 mm zwischen 165 und 170° siedende Flüssigkeit, dem, wie die Analysen zeigten, noch eine ganz geringe Verunreinigung beigemischt ist ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$, ber. C 74.18, H 9.34; gef. C 73.63, H 9.34), den wir aber, da eine selbst äußerst sorgfältige fraktionierte Destillation nicht zur völligen Reinigung führte, in dieser Form zur schwierigsten aller von uns angewandten Operationen, zur Behandlung mit Bromwasserstoffsäure benutzten.

Erhitzt man den Oxy-äther IV mit der 6-fachen Menge 60-proz. HBr 4 Stdn. in der Wasserbad-Kanone, dann wird im wesentlichen nur das Hydroxyl durch Brom ersetzt. Man erhält ein unter 15 mm bei 168–175° siedendes, schwach gelb gefärbtes, die Augen gleich dem Benzylbromid stark reizendes Öl, dessen Brom-Gehalt auf vorwiegenden Eintritt eines Broms an Stelle von OH hinweist; das Produkt ist aber nicht einheitlich und dürfte bereits bis zu 20% des Dibromids V enthalten. Erwärmt man statt 4 17 Stdn. mit Bromwasserstoffsäure, dann beobachtet man reichliche Bildung von Bromäthyl, es steigt der Brom-Gehalt des Reaktionsproduktes auf fast 51% (ber. für V 54.74% Br), und läßt man nochmals eine Nachbehandlung mit Bromwasserstoffsäure während 5 Stdn. eintreten, so erhält man Präparate mit fast 54% Brom und einem um 175° liegenden Siedepunkt, die als fast reines *o*- γ -Brompropyl-benzylbromid (V) anzusprechen sind. Sie sind schwerer als Wasser, reizen die Schleimhäute, sind schwach gelb gefärbt und lassen sich unzersetzt destillieren; eine Krystallisation wie beim *o*- β -Bromäthyl-benzylbromid konnte nicht erzielt werden.

Über 22 Stdn. darf man mit dem Erhitzen, so lange es sich um kleinere Mengen (3 bis 4 g) Oxy-äther handelt, nicht hinausgehen: es machen sich sekundäre Einflüsse bemerkbar, der Siedepunkt erhöht sich etwas, der Brom-Gehalt steigt über 55%, man gewinnt viel weniger einheitliche Produkte. Die Frage der rationellsten Erhitzungsdauer größerer Mengen des Oxy-äthers IV wird unter diesen Umständen in jedem Einzelfall durch einen besondern Vorversuch ermittelt werden müssen.

Bringt man Brompropyl-benzylbromid mit benzolischem Dimethylamin (2 Mol.) zusammen, so erfolgt Erwärmung und Abscheidung einer Krystallmasse; man erwärmt noch kurze Zeit, vervollständigt die Abscheidung durch Zusatz von Äther, saugt ab, löst in Wasser und setzt konz. Lauge zu, wobei man in der nahezu berechneten Menge ein alsbald krystallinisch erstarrendes Öl bekommt, das nach der üblichen Reinigung und Umkrystallisieren aus Alkohol bei 241–242° schmilzt und die Zusammensetzung des quartären *as*-Homo-tetrahydro-isochinolin-Brommethylats, $\text{C}_6\text{H}_4 \langle \begin{array}{c} [\text{CH}_2]_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ besitzt.

0.1558 g Sbst.: 0.1136 g AgBr. — $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NBr}$. Ber. Br 31.21. Gef. Br 31.03.

Das ihm entsprechende Platinsalz krystallisiert aus Wasser in schönen Nadeln vom Schmp. 257–258° und erwies sich identisch mit einem Präparat, das wir aus auf anderem Wege dargestellten *as*-Homo-tetrahydro-isochinolin durch erschöpfende Methylierung gewannen.