

Mit Jodmethyl vereinigt es sich leicht zu einem in Alkohol schwer löslichen, farblosen Jodmethylat vom Schmp. 154°.

0.1222 g Sbst.: 0.0934 g AgJ. — $C_{11}H_{15}JS$. Ber. J 41.46. Gef. J 41.32.

Die Oxydation mit Permanganat führt auch hier mit Leichtigkeit zum zugehörigen Sulfon, das aus heißem Wasser in farblosen Blättchen vom Schmp. 176° krystallisiert.

0.1012 g Sbst.: 0.2276 g CO_2 , 0.0539 g H_2O .
 $C_{10}H_{12}O_2S$. Ber. C 61.19, H 6.17. Gef. C 61.35, H 5.96.

395. Julius v. Braun und Martin Kühn: Zur Kenntnis der halogen-haltigen Allylhalogenide.

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

(Eingegangen am 15. August 1925.)

Gelegentlich von Versuchen über die Haftfestigkeit von Allylresten, in denen ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Chlor oder Brom ersetzt sind und über die etwas später in anderem Zusammenhang berichtet werden soll, haben wir einige Chlor- und Brom-Substitutionsprodukte des Allylchlorids und -bromids in größeren Mengen darstellen müssen und haben über ihr Verhalten und zum Teil auch über ihre Gewinnung einige neue Beobachtungen machen können.

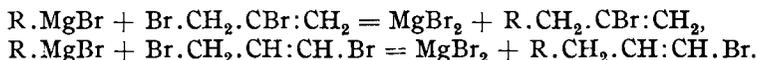
Was die Darstellung betrifft, so ist, sie wie man längst weiß, eine recht einfache für die drei Glieder: $Cl.CH_2.CCl:CH_2$, $Br.CH_2.CBr:CH_2$ und $Br.CH_2.CBr:CH.Br$; denn die zwei ersteren können aus dem Trichlor- und Tribromhydrin des Glycerins, $Cl.CH_2.CH(Cl).CH_2.Cl$ und $Br.CH_2.CH(Br).CH_2.Br$, und das dritte aus dem Allen-tetrabromid, $CH_2(Br).CBr_2.CH_2.Br$ mit festem Kalü in einfacher Weise und mit guter Ausbeute gewonnen werden.

Für das γ -Chlor-allylchlorid, $CH_2(Cl).CH:CH.Cl$, das bis vor nicht langer Zeit in kleiner Menge neben dem β -Isomeren bei der Ätzkali-Reaktion oder in einer unerfreulich verlaufenden Reaktion aus dem α, α' -Dichlorhydrin, $Cl.CH_2.CH(OH).CH_2.Cl$, mit P_2O_5 gewonnen werden konnte, haben erst kürzlich Hill und Fischer einen viel einfacheren Weg angegeben¹⁾, der in der Behandlung des Dichlorhydrins mit $POCl_3$ besteht. Wie wir feststellen konnten, läßt sich dieser Weg auch recht bequem für die Gewinnung des γ -Brom-allylbromids, $Br.CH_2.CH:CH.Br$, benützen, dessen Bildung aus dem α, α' -Dibromhydrin $CH_2(Br).CH(OH).CH_2.Br$, mit P_2O_5 gleichfalls sehr unerfreulich verläuft. Es ist nicht einmal erforderlich, zur Abspaltung von Wasser Phosphoroxybromid anzuwenden, sondern schon mit Phosphoroxychlorid erhält man ein ungesättigtes Dibromid, in dem ein nur so geringer Bruchteil des Broms gegen Chlor ausgetauscht ist, daß es für die allermeisten präparativen Zwecke Verwendung finden kann.

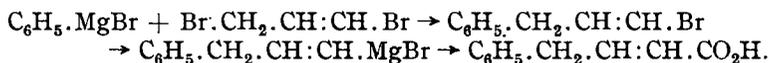
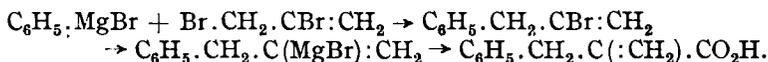
Von diesen präparativen Anwendungen scheint uns folgende besonders aussichtsvoll zu sein. Das primär gebundene Halogen ist in den fünf vorhin erwähnten Halogenverbindungen genau so locker gebunden und reaktionsfähig wie im Allylchlorid und -bromid. Es eignet sich daher auch, wie schon

¹⁾ Am. Soc. 44, 2582 [1922].

Lespieau²⁾ festgestellt hat, und wie wir an einigen weiteren Beispielen zeigen konnten, zu einer Umsetzung z. B. nach den Gleichungen:



In den neuentstehenden, ungesättigten Halogenverbindungen ist nun das an der doppelten Bindung befindliche Halogen zwar genau so reaktions-träge, wie z. B. im Vinylbromid, $CH_2:CH.Br$, und Brom-benzol, zeigt aber, wie die aromatischen Halogenverbindungen, eine große Neigung, sich mit Metallen, z. B. mit Magnesium, umzusetzen unter Bildung von Stoffen, die ihrerseits in bekannter Weise den Ausgangspunkt für mannigfaltige weitere Synthesen bilden. So haben wir z. B. mit Kohlendioxyd im Sinne der nachfolgenden Gleichungen die zwei ungesättigten fett-aromatischen Säuren, die γ -Phenyl-crotonsäure und die α -Benzyl-acrylsäure dargestellt und zweifeln nicht, daß noch mancherlei Synthesen von ungesättigten Verbindungen sich auf diesem Wege werden verwirklichen lassen.



Wenn man die Formeln der halogen-haltigen Allylhalogenide ins Auge faßt, so ist ersichtlich, daß die γ -halogenierten Verbindungen $Cl.CH_2.CH:CH.Cl$ und $CH_2(Br).CH:CH.Br$, sowie das Tribromid $CH_2(Br).C(Br):CH.Br$ in raumisomeren Formen existieren müssen; doch ist es Lespieau, dem wir eingehende Versuche namentlich über das Tribromid verdanken, nicht gelungen, Andeutungen für ihre Existenz zu finden³⁾. Auf der Suche nach diesen raumisomeren Formen hatten wir beim γ -Chlor-allylchlorid und γ -Brom-allylbromid auch kein Glück: die festen Derivate, die sie liefern, zeigen zwar, auch wenn sie analysenrein sind, unscharfe Schmelzpunkte, was auf das Vorliegen von Gemischen hinweist, aber eine Trennung konnten wir bisher nicht erreichen. Mehr Glück hatten wir mit dem Nachweis der isomeren Formen des β, γ -Dibrom-allylbromids: die daraus z. B. mit Trimethylamin und Pyridin entstehenden quartären Ammoniumsalze $(CH_3)_3N(Br).CH_2.C(Br):CH.Br$ und $C_5H_5N(Br).CH_2.C(Br):CH.Br$ ließen sich sehr scharf in deutlich verschiedene Isomere zerlegen. Als nun aber aus den quartären Bromiden durch trockne Destillation versucht wurde, die isomeren Dibrom-allylbromide auf dem Wege der Spaltung zu gewinnen, zeigte sich, daß immer ein aus dem Isomeren-Paar bestehendes Tribromid entsteht; denn es lieferte mit Trimethylamin und Pyridin wieder dasselbe Gemisch der quartären Salze wie das Ausgangsbromid.

Es scheint demnach, daß, wie in manchen anderen Fällen eine zum Gleichgewicht führende Umlagerung der einzelnen Formen des ungesättigten Tribromids beim Destillieren vor sich geht, und ein Erfassen dieser beiden Formen erscheint leider aussichtslos.

²⁾ C. r. **170**, 1584 [1920], **171**, 111 [1920], **172**, 1236 [1921].

³⁾ A. ch. [7] **11**, 232 [1897].

Beschreibung der Versuche.

γ -Brom-allylbromid, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{Br}$.

Mischt man Dibromhydrin mit Phosphoroxybromid (am besten im Verhältnis 2 Mol.: 3 Mol.), so tritt im Gegensatz zur Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Dichlorhydrin (Hill und Fischer, l. c.) schon in der Kälte eine Reaktion unter Erwärmung und Bromwasserstoff-Entwicklung ein; man erwärmt dann erst auf dem Wasserbade, nach einer Stunde im kochenden Wasser, bis die lebhaft Bromwasserstoff-Entbindung beendet ist (etwa 4 Stdn.) und destilliert die dunkel gefärbte Flüssigkeit unter gewöhnlichem Druck: bei 140° machen sich Zersetzungserscheinungen — vermutlich Spaltung der zunächst gebildeten Phosphorsäure-ester wie $[(\text{CH}_2 \cdot \text{Br})_2\text{CH}]_3\text{O}_4\text{P}$ — bemerkbar und bis etwa 220° destilliert, einen kohligen Rückstand hinterlassend, eine braune, noch Phosphoroxybromid enthaltende Flüssigkeit. Beim nochmaligen Destillieren geht sie in denselben Grenzen, nur noch einen geringen Rückstand hinterlassend, über, wird dann zur Zerstörung des Phosphoroxybromids in Eiswasser gegossen, ausgeäthert und sorgfältig fraktioniert, wobei man zwei Fraktionen isolieren kann: 1. 150 — 165° und 2. um 220° . Die höhersiedende, deren Menge etwas über 40% des angewandten Dibromhydrins entspricht, erweist sich als reines Tribromhydrin (ber. 85.1% Br, gef. 85.2% Br), die niedriger siedende, deren Kochpunkt beim nochmaligen Fraktionieren sich recht genau auf 156° einstellt, stellt reines γ -Brom-allylbromid dar und zeichnet sich durch heftige Reizwirkungen auf die Augen-Schleimhäute aus.

0.0990 g st.: 0.0650 g CO_2 , 0.0200 g H_2O . — 0.0840 g Sbst.: 8.48 ccm n_{10}^2 - AgNO_3 ⁴⁾.
 $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}$ Ber. C 18.00, H 2.00, Br 80.0. Gef. C 17.91, H 2.26, Br 79.9.

Für die Dichte fanden wir $d_4^{19} = 2.061$, während Lespieau $d_4^0 = 2.097$ gefunden hatte. Die Ausbeute beträgt, wenn man 50 bis 60 g Dibromhydrin anwendet, 35—40% der Theorie, während wir beim Arbeiten mit Phosphor-pentoxyd stets nur 10—15% erhalten konnten.

Auch bei Anwendung des viel leichter zugänglichen Phosphoroxychlorids ist die Ausbeute kaum eine schlechtere. Die Reaktion setzt bei Raumtemperatur noch nicht ein, dagegen beim Erwärmen im Wasserbade. Die weitere Verarbeitung geschieht ganz wie vorhin beschrieben und liefert auch mit 40% Ausbeute eine bei 155 — 160° siedende Fraktion, die sich in der Dichte (gefunden $d_4^{19} = 2.039$) nur ganz wenig von dem reinen γ -Brom-allylbromid unterscheidet und, wie die Analysen gezeigt haben, nur im Betrage von 1—2% an Stelle von Brom Chlor enthält. Chlor-reicher ist die höhere Fraktion, die um 210° destilliert und aller Wahrscheinlichkeit nach zum Teil aus dem Dibrom-chlorhydrin, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, bestehen dürfte.

Die Produkte der Anlagerung von γ -Brom-allylbromid an tertiäre Basen, wie z. B. Triäthylamin und Pyridin, sind wenig krystallisationsfreudig und hygroskopisch. Fest und gut krystallisiert läßt sich trotz seiner Hygroskopisität das Trimethylamin-Anlagerungsprodukt fassen, das bei 140° erweicht, unscharf bei 190° schmilzt und auch durch wiederholtes Umfällen aus Alkohol-Äther nicht in scharf schmelzende Fraktionen zerlegt werden kann.

0.0952 g Sbst.: 0.0702 g AgBr . — $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NBr}_2$. Ber. Br 30.89. Gef. Br 31.34.

⁴⁾ nach Baubigny-Chavaune.

Das zugehörige, gleichfalls sehr hygroskopische quartäre Chlorid liefert ein in ockergelben Kryställchen ausfallendes Platinsalz vom unscharfen Zersetzungspunkt 250° . Genau so hygroskopisch wie die quartären Verbindungen aus γ -Brom-allylbromid sind auch die Verbindungen aus γ -Chlor-allylchlorid, von denen wir das Trimethylamin-Additionsprodukt, das sich verhältnismäßig leicht isolieren läßt, rein fassen konnten. Es ist hygroskopisch, sehr leicht löslich in Alkohol, schmilzt auch nach gutem Trocknen unscharf von 130° bis 175° und läßt sich durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther nicht in scharf schmelzende Einzel-Individuen zerlegen.

0.1296 g Sbst.: 7.60 ccm n_{10}° -AgNO₃. — C₆H₁₃NCl₂. Ber. Cl' 20.86. Gef. Cl' 20.61.

Aromatische Verbindungen mit Halogenallyl-Resten.

Die kurzen Angaben von Lespieau über die Einwirkung von Magnesium-brombenzol auf β -Brom-allylbromid haben wir vor allem dahin erweitert, daß wir das beste Mengenverhältnis der Komponenten zu ermitteln versuchten. Es wird erreicht, wenn man 1 Mol. CH₂:CBr.CH₂.Br auf eine ätherische, aus 1.4 At. Mg und 1.5 Mol. C₆H₅.Br bereite Lösung einwirken läßt. Man setzt am besten das ungesättigte Bromid unter Eiskühlung zu und läßt die Flüssigkeit Raumtemperatur annehmen, wobei eine Umsetzung beginnt, die sich bis zum Aufsieden des Äthers steigert. Man erwärmt dann noch eine Stunde auf dem Wasserbade und verarbeitet wie gewöhnlich, wobei bis 80° (14 mm) ein Brom-allylbromid enthaltender Vorlauf, bei $80-100^{\circ}$ die Hauptmenge, und über 100° ein hauptsächlich aus Diphenyl bestehender Nachlauf resultiert. Das durch 2-maliges Rektifizieren mit 40% Ausbeute analysenrein zu gewinnende β -Bromallyl-benzol, C₆H₅.CH₂.CBr:CH₂, zeigte den Sdp. $94-95^{\circ}$ (14 mm); sein Brom-Additionsprodukt konnten auch wir ebensowenig wie Lespieau in fester Form fassen.

Ganz ähnlich verläuft die Reaktion, wenn man statt Brom-benzol *p*-Brom-anisol, CH₃O.C₆H₄.Br, anwendet. Das 1-Methoxy-4- β -brom-allyl-benzol, CH₃O.C₆H₄.CH₂.C(Br):CH₂, dessen Ausbeute etwas geringer ist, siedet unter 14 mm bei $140-145^{\circ}$ und zeichnet sich im Vergleich zum brom-freien Methyl-*[p*-allyl-phenyl]-äther (Estragol) durch einen auffallend schwachen Geruch aus.

0.1482 g Sbst.: 0.2896 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1030 g Sbst.: 0.0860 g AgBr. C₁₀H₁₁OBr. Ber. C 52.87, H 4.88, Br 35.2. Gef. C 53.29, H 4.98, Br 35.5.

Die Umsetzung von Magnesium-brombenzol mit γ -Brom-allylbromid verläuft genau so wie mit dem β -Bromprodukt, aber die Isolierung des γ -Brom-allyl-benzols, C₆H₅.CH₂.CH:CHBr, das höher und näher dem Diphenyl siedet (106° unter 13 mm), ist viel verlustreicher.

Das aus Magnesium-brombenzol und γ -Chlor-allylchlorid entstehende γ -Chlorallyl-benzol, C₆H₅.CH₂.CH:CHCl, siedet bei 13 mm um 76° herum, das aus 1-Brom-naphthalin und β -Brom-allylbromid resultierende 1- $[\beta$ -Brom-allyl]-naphthalin, C₁₀H₇.CH₂.CBr:CH₂, zeigt den Sdp. $165-170^{\circ}$ unter 12 mm.

Phenyl-crotonsäure und α -Benzyl-acrylsäure.

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Chlor- und Bromverbindungen enthalten, wie schon in der Einleitung erwähnt, sehr träge reagierendes Chlor und Brom. Sie setzen sich aber mit Leichtigkeit mit

Magnesium in ätherischer Lösung um, auch dann, wenn sie durch fraktionierte Destillation nicht restlos von ihren Kohlenwasserstoff-Begleitern (Diphenyl usw.) befreit worden sind.

γ -Bromallyl-benzol wurde, nachdem die Umsetzung mit Magnesium durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt war, in der üblichen Weise mit Kohlendioxyd behandelt. Der soda-lösliche Teil der Reaktionsmasse lieferte bei der Aufarbeitung eine erst ölige, sehr bald fest werdende Säure, welche nach dem Abpressen auf Ton bei 45–50° schmolz und zweifellos die γ -Phenyl-crotonsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, darstellen muß.

0.0926 g Sbst.: 0.2504 g CO_2 , 0.0536 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 74.06, H 6.23. Gef. C 73.70, H 6.40.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt tiefer, als bei dem von Fittig⁵⁾ dargestellten Präparat (65°), das in sehr geringer Menge durch Alkali-Umlagerung der Phenyl-isocrotonsäure gewonnen worden war. Bezüglich unserer Verbindung ist es sehr wahrscheinlich, daß sie ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Form darstellt, über die Fittigsche läßt sich bei ihrer Entstehungsweise einstweilen nichts Näheres sagen.

In ganz ähnlicher Weise führt die Behandlung von β -Bromallyl-benzol mit Magnesium und dann mit Kohlendioxyd zu einer mit der Phenyl-crotonsäure isomeren Verbindung $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H]$, die leichter als die Phenyl-crotonsäure beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung erstarrt und aus Äther-Petroläther in glänzenden Rhomboedern vom Schmp. 73° erhalten wird.

0.1060 g Sbst.: 0.2877 g CO_2 , 0.0590 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 74.06, H 6.23. Gef. C 74.07, H 6.18.

cis-trans-Isomerie beim β, γ -Dibrom-allylbromid.

Wenn man das konstant bei 90° unter 10 mm siedende β, γ -Dibrom-allylbromid in alkohol. Lösung mit Trimethylamin und nach mehreren Stunden mit Äther versetzt, so scheidet sich das Anlagerungsprodukt als ein erst beim Reiben festwerdendes Öl ab, das unscharf von 150 bis über 180° schmilzt.

0.0990 g Sbst.: 0.0554 g AgBr. — $C_6H_{12}NBr_3$. Ber. Br' 23.67. Gef. Br' 23.81.

Wenn man es in wenig heißem Alkohol löst und erkalten läßt, so scheidet sich fast die Hälfte mit dem Schmp. 215° ab, der sich beim weiteren Umkrystallisieren nicht mehr ändert (gef. 23.75% Br'). Aus dem Filtrat fällt mit Äther die zweite Hälfte vom Schmp. 140–160° aus, der durch langsames Auskrystallisieren aus Alkohol auf 165–170° erhöht wird. Die Mischprobe erweicht bei ca. 150° und schmilzt bei 180°. Ganz ähnliche Beobachtungen macht man beim Arbeiten mit Pyridin. Das erst ölig abgeschiedene, allmählich erstarrende Reaktionsprodukt konnte nach dem Zerreiben mit Äther, wobei es unscharf von 140–160° schmolz, durch Umkrystallisieren aus Alkohol in einen schwerer (A) und einen leichter löslichen (B) Teil zerlegt werden. A schmolz bei 203° und ergab bei der Analyse:

0.1256 g Sbst.: 0.1968 g AgBr. — 0.1194 g Sbst.: 0.0618 g AgBr (gefällt in H_2O -Lösung).

$C_8H_8NBr_3$. Ber. Br 66.99, Br' 22.33. Gef. Br 66.68, Br' 22.03.

⁵⁾ A. 283, 302 [1894].

B zeigte den Schmp. 106—107⁰ und besaß dieselbe Zusammensetzung. 0.1172 g Sbst.: 0.0620 g AgBr. — C₈H₈NBr₃. Ber. Br' 22.33. Gef. Br' 22.52.

Erhitzt man irgendeines der vier quartären Bromide am Vakuum, so findet neben einer nicht unbeträchtlichen anderweitigen Zersetzung ein Zerfall in Base und Tribrom-propen statt, die überdestillieren und sich in der Vorlage zum Teil natürlich wieder vereinigen. Zerreibt man schnell mit Äther und isoliert das Bromid, dann liefert es mit Trimethylamin wieder dasselbe Gemisch der quartären Salze, so daß zweifellos beim Überdestillieren eine zum Gleichgewicht führende Isomerisierung des Bromids erfolgt.

**396. W. Manchot und J. König:
Über eine Kohlenoxyd-Verbindung des Rhodiums.**

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]
(Eingegangen am 12. September 1925.)

Im Anschluß an unsere Versuche über Kohlenoxyd-Verbindungen von Ruthenium und Osmium haben wir neuerdings das Verhalten des Rhodiums gegen Kohlenoxyd geprüft. Leitet man über wasserhaltiges Rhodiumtrichlorid, RhCl₃ + H₂O, Kohlenoxyd, so fängt es bei 50⁰ an, seine Farbe zu verändern, es wird stahlgrau, und bei 100⁰ beginnen rote Nadeln zu sublimieren, deren Menge bei weiterer Temperatursteigerung rasch zunimmt. Die günstigste Temperatur ist 140⁰. Gegen 300⁰ tritt Zersetzung unter Bildung eines Metallspiegels auf. Das Produkt besteht aus prachtvollen rubinroten Nadeln, welche einen starken bläulichen Dichroismus zeigen. Die Nadeln durchwachsen schließlich das ganze Rohr. Wir haben Nadeln von 3 cm und mehr Länge beobachtet.

Bei Versuchen mit wasserfreiem Rhodiumtrichlorid konnte die Entstehung dieses Produktes auch bei noch höherer Temperatur nicht beobachtet werden.

Die Substanz löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, etwas leichter beim Erwärmen mit orangeroter Farbe. Bei einigem Erhitzen trübt sich die Lösung allmählich unter Abscheidung von schwarzem Rhodiummetall. Die gleiche Zersetzung tritt allmählich auch beim Stehen der Lösung ein. Ammoniakalische Silberlösung wird sofort geschwärzt. Beim Einwerfen in ein mit Sauerstoff gefülltes, stark erhitztes Reagensrohr verbrennt sie unter Feuer-Erscheinung und Bildung eines glänzenden Metallspiegels. Chlor-kohlenstoff löst bereits in der Kälte leicht. Die Substanz schmilzt bei 125.5⁰ zu einer braunen Flüssigkeit, wobei sich ein Teil bereits vorher mit starker blauer Fluorescenz verflüchtigt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur scheint die Substanz etwas flüchtig zu sein, da sich beim Aufbewahren die Wände des Gefäßes, in denen sie aufbewahrt wird, allmählich dunkel färben, wobei auch Reduktion, begünstigt durch Licht, eine Rolle spielen mag. Vorteilhaft ist es jedenfalls, beim Aufbewahren die Substanz vor Licht zu schützen. Das aus Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig oder Benzol umkrystallisierte Produkt zeigte den gleichen Schmelzpunkt, ebenso Präparate, welche im Kohlenoxyd-Strom unsublimiert waren. Man kann die Verbindung auch im Kohlensäure-Strom unsublimieren. Die Lösung in Eisessig zeigt beim offenen Stehen etwas mehr Neigung zur Zersetzung als bei Anwendung anderer Lösungsmittel, wohl