

Sauerstoff-Speicher nicht mehr als besondere Enzyme, Oxygenasen, ansehen. Die Ergebnisse von der Zusammensetzung und vom Verhalten der Peroxydase lassen sich mit O. Warburgs wichtigen Beobachtungen über die Bedeutung der Eisenverbindungen für die Sauerstoff-Übertragung kombinieren, indem man den Eisenverbindungen die erste Erhöhung des Oxydationspotentials des Sauerstoffs, die Sauerstoff-Speicherung in einer an Peroxydase addierbaren peroxydischen Form zuschreibt. Es ist eine Aufgabe künftiger analytischer Arbeit, die beteiligten nicht-enzymatischen Eisenverbindungen kennen zu lehren. Auch verdient es untersucht zu werden, wie sich Peroxydasen gegen andere peroxydische Verbindungen als den wenigen, bisher im Experiment mit ihnen kombinierten verhalten.

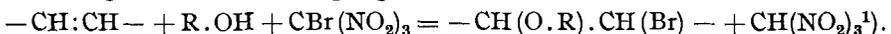
**294. Erich Schmidt, Alfons Ascherl und Walter von Knilling:  
Das gleichartige Verhalten von persubstituierten Halogenverbindungen  
und Halogenyl-acylaminen.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

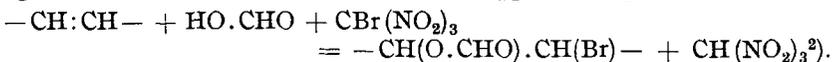
(Eingegangen am 13. Juli 1926.)

I.

An olefinische Doppelbindungen können mittels Brom-trinitro-methans in alkohol. Lösung die Ester der unterbromigen Säure im Sinne folgenden Schemas angelagert werden:



Die Reaktion des Brom-trinitro-methans läßt sich auch mit anderen Hydroxyl-Verbindungen wie Carbonsäuren, vornehmlich Ameisensäure, ausführen, wodurch das gemischte Säure-anhydrid von Ameisen- und unterbromiger Säure an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen addiert wird:



Die Eigenschaft, Ester der unterbromigen Säure an Doppelbindungen anzulagern, ist auf Brom-trinitro-methan nicht beschränkt. Auch mittels Tribrom-nitro-methans, Dibrom-dinitro-methans, sowie Brom-nitro-malonesters gelingt aus Cyclohexen und Methylalkohol die Darstellung des 2-Brom-cyclohexanol-(1)-methyläthers.

Wie nun die Umsetzungen von Tribrom-nitro-, Dibrom-dinitro-, Brom-trinitro-methan mit Cyclohexen lehren, gestalten sich die Bedingungen, unter denen Addition von Alkylhypobromit erfolgt, um so milder, je mehr Nitro-Gruppen sich am persubstituierten Kohlenstoff-Atom befinden.

Da ferner die Bildung des Brom-cyclohexanol-methyläthers aus Tetrabromkohlenstoff und Cyclohexen unterbleibt, so bedingt demnach der Ersatz eines Brom-Atoms im Tetrabromkohlenstoff durch eine Nitro-Gruppe die zuvor erwähnte Reaktion von Tribrom-nitro-methan und Cyclohexen.

<sup>1)</sup> E. Schmidt, W. Bartholomé und A. Lübke, B. **55**, 2099 [1922]; E. Schmidt und W. Bartholomé, B. **54**, 2039 [1924]; E. Schmidt, W. v. Knilling und A. Ascherl, B. **59**, 1279 [1926].

<sup>2)</sup> E. Schmidt, R. Schumacher und R. Asmus, B. **56**, 1239 [1923]; E. Schmidt, W. v. Knilling und A. Ascherl, l. c.

Vergleicht man endlich das Verhalten von Tribrom-nitro-methan mit dem von Brom-nitro-malonester gegenüber Cyclohexen, so ist der reaktions-erleichternde Einfluß der beiden Carbonyl-Gruppen hinsichtlich der Bildung von Brom-cyclohexanol-methyläther unverkennbar. Es lag daher nahe, diesen Einfluß von Carbonyl auf die besondere Reaktionsfähigkeit von Brom am persubstituierten Kohlenstoff-Atom in Abwesenheit der Nitro-Gruppe zu untersuchen.

Es ergab sich, daß Tribrom-essigester nicht, wohl aber Dibrom-malonester an Cyclohexen Methylhypobromit addiert. Demnach bedingen erst 2 Carbonyl-Gruppen am persubstituierten Kohlenstoff-Atom die besondere Reaktionsfähigkeit eines Brom-Atoms. Daher erscheint es verständlich, daß die Bildung von Brom-cyclohexanol-methyläther mit Hilfe von Brom-methan-tricarbonester leichter als mit dem carbonyl-ärmeren Dibrom-malonester verläuft. Immerhin bleibt die aus Brom-methan-tricarbonester gebildete Menge an Brom-cyclohexanol-methyläther wesentlich hinter der mittels Tribrom-nitro-methans gewonnenen zurück. Somit tritt der reaktions-erleichternde Einfluß der einen Nitro-Gruppe gegenüber den drei Carbonyl-Gruppen deutlich hervor.

Eine größere Beweglichkeit erfährt aber das eine Halogen-Atom in der für Dibrom-malonester charakteristischen Atom-Gruppierung  $-\text{CO}.\text{CBr}_2.\text{CO}-$ , wenn diese cyclisch gebunden ist. Beispiele hierfür sind: Dibrom-dimethyl-dihydro-resorcin, Dibrom-diketo-hydrinden, Dibrom-barbitursäure, die leichter als Dibrom-malonester an Cyclohexen die Ester der unterbromigen Säure anlagern. Infolge der gleichen ring-förmigen Anordnung des Diketon-Komplexes ist auch die Reaktionsfähigkeit des Brom-diketo-hydrinden-carbonsäure-esters gegenüber Cyclohexen erhöht, verglichen mit derjenigen des strukturell nahestehenden Brom-methan-tricarbonsäure-esters.

Werden in der Atom-Gruppierung  $-\text{CO}.\text{CBr}_2.\text{CO}-$  die beiden Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen durch gleichartig wirkende Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen<sup>3)</sup> ersetzt, so ergibt sich folgende Anordnung:  $-\text{C}:\text{C}.\text{CBr}_2.\text{C}:\text{C}-$ . Cyclisch gebunden findet sich diese im „Tribromphenol-brom“<sup>4)</sup> [2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3)], das mit Cyclohexen unter Bildung von Brom-cyclohexanol-methyläther reagiert.

Wie bereits erwähnt, gelingt die Bildung von Brom-cyclohexanol-methyläther mit Hilfe von Tribrom-nitro-methan, sowie Dibrom-malonester — eine Reaktion, die bei Verwendung von Tetrabromkohlenstoff und Tribrom-essigester unterbleibt. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die Reaktion des Brom-Atoms im Tribrom-nitro-methan und Dibrom-malonester auf eine besondere Ursache zurückzuführen ist. Diese beruht auf dem unterscheidenden Merkmal zwischen Tetrabromkohlenstoff und Tribrom-essigester einerseits und Tribrom-nitro-methan, sowie Dibrom-malonester andererseits, nämlich auf dem Vorhandensein einer Nitro-Gruppe bzw. zweier Carbonyl-Gruppen in letztgenannten Verbindungen.

Die Anwesenheit dieser Doppelbindungen befähigt also das am persubstituierten Kohlenstoff-Atom haftende Brom-Atom zu besonderen Reak-

<sup>3)</sup> J. Thiele, B. **33**, 666 [1900].

<sup>4)</sup> J. Thiele und H. Eichwede, B. **33**, 674 [1900]; Th. Zincke, A. **320**, 146 Anm. 6 [1902].

tionen, die um so leichter verlaufen, je mehr Doppelbindungen dem persubstituierten Kohlenstoff-Atom benachbart sind<sup>5)</sup>. Nach erfolgter Anlagerung von Alkylhypobromit an Cyclohexen befindet sich in den persubstituierten Brom-Verbindungen an Stelle des Broms ein ausgezeichnetes Wasserstoff-Atom; denn dieses ist auf Grund der gleichzeitig vorhandenen Doppelbindungen ein „tautomerer“. Nach den bisherigen Erfahrungen gelingt nämlich die Anlagerung von Alkylhypobromit nur dann, wenn das am persubstituierten Kohlenstoff-Atom befindliche reaktionsfähige Brom durch ein tautomerer Wasserstoff-Atom ersetzt gedacht werden kann. Durch diese Fähigkeit, ein derartiges Wasserstoff-Atom zu bilden, und somit die Ester der unterbromigen Säure an olefinische Doppelbindungen anzulagern, unterscheiden sich Tribrom-nitro-methan und Dibrom-malonester charakteristisch vom Tetrabromkohlenstoff und Tribrom-essigester.

Um so leichter vollzieht sich nun die Bildung des Brom-cyclohexanol-methyläthers, je ausgeprägter die Eigenschaft der persubstituierten Bromverbindung ist, in eine solche mit tautomerem Wasserstoff-Atom überzugehen. Daher erweisen sich auch jene Verbindungen, wie Dibrom-dimethyl-dihydroresorcin, Dibrom-diketo-hydrinden, Dibrom-barbitursäure gegenüber Cyclohexen reaktionsfähiger als Dibrom-malonester. Denn durch die Fähigkeit der Salz-Bildung, das wichtigste Anzeichen von Tautomerie, unterscheiden sich Monobrom-dimethyl-dihydro-resorcin, Monobrom-diketo-hydrinden, Monobrom-barbitursäure vom Monobrom-malonester, der nur unbeständige Salze zu bilden vermag.

Dementsprechend äußert sich die Neigung der Dibrom-Verbindungen, in Verbindungen mit tautomerem Wasserstoff überzugehen, sowohl in der mehr oder weniger leichten Reaktionsfähigkeit mit Cyclohexen als auch in dem Verhalten gegenüber Alkalien. So werden Dibrom-dimethyl-dihydroresorcin<sup>6)</sup>, Dibrom-diketo-hydrinden<sup>7)</sup>, Dibrom-barbitursäure<sup>8)</sup> und ihre Alkyl-Derivate<sup>9)</sup> durch Basen in die Salze der entsprechenden tautomereren Monobrom-Verbindungen und Hypobromit zerlegt, während Dibrom-malonester unter gleichen Bedingungen 2 Mol. Bromwasserstoff abspaltet und in halogen-freie Verbindungen übergeht<sup>10)</sup>. Am Dibrom-malonester unterbleibt also jene für die cyclischen Verbindungen charakteristische Alkali-Spaltung, einerseits wohl deshalb, weil der teilweise Zerfall des Dibrom-malonesters durch Ammoniak in Dibrom-acetamid für keine besondere Labilität seiner Halogen-Atome spricht<sup>11)</sup>, andererseits das zu erwartende Salz des enolisierten

<sup>5)</sup> In diesem Zusammenhang erscheint die Bromierung des Brom-nitro-acetamids zu Dibrom-nitro-acetamid mittels des carbonyl-reicheren, daher labileren Brom-nitro-malonamids verständlich; vergl. F. Ratz, M. **25**, 700 [1904], **26**, 1528 [1905].

<sup>6)</sup> D. Vorländer und M. Kohlmann, A. **322**, 257 [1902].

<sup>7)</sup> Th. Zincke und C. Gerland, B. **20**, 3227 [1887]; B. **21**, 2393 [1888]; vergl. L. Flatow, B. **34**, 2146 [1901].

<sup>8)</sup> A. Baeyer, A. **130**, 132, 135, 151 [1864].

<sup>9)</sup> H. Biltz und T. Hamburger, B. **49**, 641, 646, 650, 653 [1916].

<sup>10)</sup> M. Conrad und C. Brückner, B. **24**, 3002, 3004 [1891]; R. S. Curtiss, Am. **19**, 695 [1897]; M. Conrad und H. Reinbach, B. **35**, 522 [1902]; R. Willstätter, B. **35**, 1385 [1902]; R. Willstätter und V. Hottenroth, B. **37**, 1776 [1904].

<sup>11)</sup> M. Conrad und C. Brückner, B. **24**, 3003 [1891].

Monobrom-malonesters<sup>12)</sup> wesentlich unbeständiger ist als z. B. das der Monobrom-*i*-barbitursäure. Demgegenüber deutet die Umsetzung von Cyclohexen mit Dibrom-malonester auf dessen Neigung, in den, wenn auch nur schwach enolisierbaren, Monobrom-ester überzugehen. Der zunehmenden Beständigkeit des enolisierten Methan-tricarbonsäure-esters<sup>13)</sup> entspricht wiederum die gegenüber Cyclohexen größere Reaktionsfähigkeit des Brom-methan-tricarbonsäure-esters verglichen mit der des Dibrom-malonesters.

Jener Alkali-Spaltung, die sich an den erwähnten cyclischen Dibrom-Verbindungen unter Bildung von Salzen entsprechender Monobrom-Verbindungen und Hypobromit vollzieht, unterliegen auch die persubstituierten Brom-nitro- sowie Polynitro-Verbindungen. So werden Brom-nitro-malonester<sup>14)</sup>, Dibrom-dinitro-<sup>15)</sup>, Brom-trinitro-, Tetranitro-methan<sup>16)</sup> unter Ablösung eines Halogens oder einer Nitro-Gruppe als Hypohalogenit oder Nitrat zersetzt. Bei diesen Reaktionen tritt an Stelle von Halogen oder der Nitro-Gruppe Wasserstoff unter gleichzeitiger Salz-Bildung der tautomer reagierenden Nitro-Verbindungen. Entsprechend der Fähigkeit, ein tautomeres Wasserstoff-Atom zu bilden, vermögen genannte Brom-nitro- oder Polynitro-Verbindungen die Ester der unterbromigen Säure bzw. Salpetersäure an olefinische Doppelbindungen anzulagern.

Gelangen statt der Alkalien primäre oder sekundäre aliphatische Amine zur Einwirkung auf persubstituierte Brom-nitro-Verbindungen, so vollzieht sich die gleiche Umsetzung, nur mit dem Unterschied, daß durch Wechselwirkung der freiwerdenden unterbromigen Säure mit den Aminen die Halogenyl-amine entstehen. In dieser Weise reagiert z. B. Brom-nitro-malonester mit Dimethylamin, indem sich das Dimethylamin-Salz des Nitro-malonesters und Bromyl-dimethylamin bilden.

Zusammenfassend kann man sich wohl dahin äußern, daß die in Hypobromit spaltbaren persubstituierten Halogen- oder Halogen-nitro-Verbindungen gewöhnlich die Fähigkeit besitzen, Alkylhypobromit an olefinische Doppelbindungen anzulagern. Diese Behauptung ist aber, wie das Verhalten von Tetrabromkohlenstoff gegenüber Alkalien beweist, nicht umkehrbar. Denn Tetrabromkohlenstoff, obwohl unter Bildung von Bromoform und Hypobromit spaltbar<sup>17)</sup>, lagert an Cyclohexen Alkylhypobromit nicht an. Dibrom-malonester dagegen, obwohl dazu imstande, Ester der unterbromigen Säure an olefinische Doppelbindungen zu addieren, wird durch Basen in halogenfreie Verbindungen und Bromid<sup>18)</sup> übergeführt.

Dieses vom Brom-nitro-malonester abweichende Verhalten des Dibrom-malonesters gegenüber Alkalien war für R. Willstätter und V. Hottenroth die Veranlassung, den Halogenen im Dibrom-malonester und Brom-nitro-malonester vollkommen andersartigen Charakter zuzuschreiben, der

<sup>12)</sup> vergl. A. Wohl, B. **40**, 2284 [1907]; K. H. Meyer, B. **45**, 2865 [1912]; H. Graham und A. K. Macbeth, Soc. **121**, 1114 [1922].

<sup>13)</sup> K. H. Meyer, B. **45**, 2866 [1912].

<sup>14)</sup> R. Willstätter und V. Hottenroth, B. **37**, 1776 [1904].

<sup>15)</sup> S. M. Losanitsch, B. **15**, 473 [1882]; L. Wolff, B. **26**, 2219 [1893]; R. A. Gotts und L. Hunter, Soc. **125**, 445 [1924].

<sup>16)</sup> A. Hantzsch und A. Rinckenberger, B. **32**, 628 [1899].

<sup>17)</sup> J. U. Nef, A. **308**, 329ff. [1899]; vergl. Th. Bolas und Ch. E. Groves, A. **156**, 65 [1870]; A. **160**, 175 [1871].

konstitutionell durch verschiedenartige Bindungsweise des Halogen-Atoms bedingt sein sollte<sup>18)</sup>.

Das gleichartige Verhalten von Dibrom- und Brom-nitro-malonester gegenüber Cyclohexen lehrt aber, daß sich die Brom-Atome nicht prinzipiell, sondern nur graduell hinsichtlich der Fähigkeit unterscheiden, die Ester der unterbromigen Säure an olefinische Doppelbindungen anzulagern. Daher kann man aus dem verschiedenartigen Verhalten von Halogenen am persubstituierten Kohlenstoff-Atom gegenüber Alkalien keinen Schluß ziehen auf die andersartige Bindungsweise des Halogens bzw. der Nitro-Gruppe<sup>19)</sup>. In gleicher Weise ist das verschiedenartige Verhalten von Dibrom-malonester und Dibrom-barbitursäure, sowie Dibrom-dimethyl-dihydro-resorcin gegenüber Anilin und Dimethyl-anilin zu bewerten<sup>20)</sup>.

Demnach auf Grund der Alkali-Spaltung eine Sauerstoff-Halogen-Bindung anzunehmen, erscheint uns unrichtig und überflüssig. Im Dibrom-malonester, Dibrom-dimethyl-dihydro-resorcin<sup>21)</sup>, Dibrom-diketo-hydrinden<sup>22)</sup>, Dibrom-diketo-hydrinden-carbonsäure-ester<sup>23)</sup>, Dibrom-barbitursäure<sup>24)</sup>, Tribrom-phenol-brom [2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3)]<sup>25)</sup>, Tribrom-nitro-methan, Brom-nitro-malonester<sup>26)</sup>, Dibrom-dinitro-methan<sup>27)</sup>, Brom-trinitro-methan sind nach unsern Ergebnissen die reaktionsfähigen Halogen-Atome gleichartig gebunden. Zu dem gleichen Ergebnis führen die spektro-chemischen Untersuchungen, nach denen im Dibrom-malonester<sup>28)</sup>, Brom-nitro-malonester<sup>29)</sup>, Dibrom-dinitro-methan<sup>30)</sup>, Brom-trinitro-methan<sup>30)</sup>, Phenyl-brom-dinitro-methan<sup>30)</sup> nur Kohlenstoff-Halogen-Bindungen vorliegen. Mit diesem Befund stimmen unsere refraktrometrischen Werte für Tribrom-nitro-methan, Brom-nitro-malonester und Dibrom-dinitro-methan überein. Auch im Tetra-nitro-methan befindet sich die labile Nitro-Gruppe direkt am Kohlenstoff-Atom, und wir halten daher die ursprüngliche, von I. Schischkoff<sup>31)</sup> an-

<sup>18)</sup> B. **37**, 1777 [1904].

<sup>19)</sup> In diesem Zusammenhang scheint die alkalische Reduktionsmethode labiler Halogen-Atome mittels Hydrazins von A. K. Macbeth und D. D. Pratt, Soc. **119**, 1356 [1921], gleichfalls keine Spezifität zu besitzen; denn während unseres Erachtens nur ein Halogen am persubstituierten Kohlenstoff-Atom besondere Reaktionsfähigkeit besitzt, nimmt A. K. Macbeth, Soc. **121**, 1117 [1922], an, daß im Dibrom-malonester beide Halogen-Atome gleichwertig sind, da sie gleichzeitig durch alkalisches Hydrazin eliminiert werden.

<sup>20)</sup> M. Conrad und H. Reinbach, B. **35**, 522 [1902]; vergl. W. S. G. P. Norris und J. F. Thorpe, Soc. **119**, 1202 [1921]; B. M. Gupta und J. F. Thorpe, Soc. **121**, 1898ff. [1922].

<sup>21)</sup> D. Vorländer und M. Kohlmann, A. **322**, 245, 257 [1902]; vergl. Anm. 20, Norris und Thorpe, l. c.

<sup>22)</sup> L. Flatow, B. **37**, 1790 [1904].

<sup>23)</sup> B. **37**, 1789 [1904]. <sup>24)</sup> A. **322**, 244 [1902].

<sup>25)</sup> R. Benedikt, A. **199**, 128 [1879]; M. **1**, 360 [1880]; M. E. Werner, Bl. [2] **43**, 373 [1885]; vergl. W. M. Lauer, Am. Soc. **48**, 442 [1926]; vergl. Anm. 4.

<sup>26)</sup> vergl. Anm. 13.

<sup>27)</sup> R. Willstätter und V. Hottenroth, B. **37**, 1779 [1904].

<sup>28)</sup> H. Graham und A. K. Macbeth, Soc. **121**, 1115 [1922].

<sup>29)</sup> A. Hantzsch und K. Voigt, B. **45**, 93, 112 [1912]; vergl. K. H. Meyer und P. Werthcimer, B. **47**, 2378 [1914]; H. Graham und A. K. Macbeth, Soc. **121**, 1111 [1922].

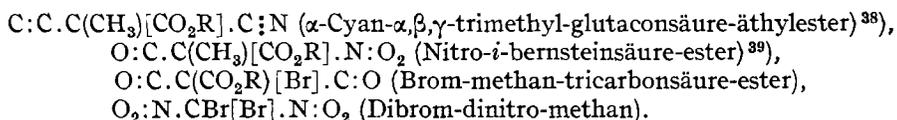
<sup>30)</sup> H. Graham und A. K. Macbeth, Soc. **121**, 1113 [1922].

<sup>31)</sup> A. **119**, 247 [1861].

gegebene Konstitution des Tetranitro-methans für die richtige, die durch die spektro-chemische Untersuchung gestützt wird<sup>32)</sup>. Im Widerspruch zu der Auffassung des Tetranitro-methans als „Vierfach-Nitrokohlenstoff“ steht nur die Deutung des refraktrometrischen Befundes<sup>33)</sup>, den wir als unsicher ansehen müssen.

In derselben Weise wie Halogen als Hypohalogenit, die Nitro-Gruppe als Nitrat, können auch kohlenstoff-haltige Substituenten vom persubstituierten Kohlenstoff-Atom durch Alkalien abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt werden. So werden aus Trinitro-acetonitril<sup>34)</sup> die Cyan-Gruppe, aus Nitro-*i*-butyl-glycerin<sup>35)</sup>, Chlor-, Brom-nitro-trimethylenglykol<sup>36)</sup> die Oxymethyl-Gruppe als Hydroxyl-Verbindungen eliminiert.

Ferner wird Carboxyl als Carbonat aus solchen persubstituierten Verbindungen abgelöst, deren prinzipieller Aufbau mit dem von Brom-methan-tricarbonensäure-ester oder Dibrom-dinitro-methan, wie aus nachstehendem Schema<sup>37)</sup> ersichtlich, übereinstimmt:



Den erwähnten Substitutionen von Halogen, der Nitro-, Oxymethyl-, Cyan-, Carboxyl-Gruppe durch Wasserstoff liegt die gleiche Ursache zugrunde, nämlich das Bestreben persubstituierter Verbindungen, in solche mit tautomer reagierendem Wasserstoff überzugehen<sup>40)</sup>.

## II.

Die Halogenyl-acylamine werden durch Wasser und Alkalien in Säure-amide und unterhalogenige Säure bzw. deren Salze zerlegt<sup>41)</sup>. So führen Alkalien z. B. das Chloryl-succinimid in Succinimid<sup>42)</sup>, Dichloryl- oder Dibromyl-arylsulfamide in Sulfamide<sup>43)</sup> über. Demnach wird in Halogenyl-acylaminen ebenso wie in persubstituierten Brom-Verbindungen mittels Alkalien das Halogen durch Wasserstoff ersetzt. Daher reagieren mit primären und sekundären aliphatischen Aminen die Halogenyl-acylamine in derselben Weise wie persubstituierte Halogen-nitro-Verbindungen. Es entsteht somit aus Dimethylamin mittels Bromyl-acetamids das gleiche

<sup>32)</sup> E. M. Harper und A. K. Macbeth, Soc. **107**, 87 [1915]; vergl. Anm. 29.

<sup>33)</sup> K. v. Auwers und B. Ottens, B. **57**, 455 [1924].

<sup>34)</sup> L. Schischkoff, A. ch. [3] **49**, 310 [1857].

<sup>35)</sup> E. Schmidt und R. Wilkendorf, B. **52**, 390 [1919].

<sup>36)</sup> R. Wilkendorf und M. Trénel, B. **56**, 611 [1923].

<sup>37)</sup> Die in eckigen Klammern befindlichen Substituenten sind gegen tautomer reagierenden Wasserstoff austauschbar.

<sup>38)</sup> F. B. Thole und J. F. Thorpe, Soc. **99**, 2183 [1911].

<sup>39)</sup> H. Ley und A. Hantzsch, B. **39**, 3155 [1906]; C. Ulpiani, R. A. L. [5] **12**, I 439 [1903].

<sup>40)</sup> H. Burton und J. Kenner, Soc. **121**, 493 [1922]; B. M. Gupta und J. F. Thorpe, Soc. **121**, 1898 [1922].

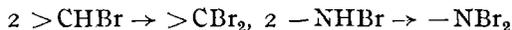
<sup>41)</sup> vergl. J. Meisenheimer, B. **46**, 1153 [1913].

<sup>42)</sup> G. Bender, B. **19**, 2274 [1886]; Th. Seliwanow, B. **25**, 3621 [1892].

<sup>43)</sup> F. D. Chattaway, Soc. **87**, 146 [1905].

Bromyl-dimethylamin<sup>44)</sup> wie durch Brom-nitro-malonester, ferner wirkt Cyanwasserstoffsäure sowohl auf Halogenyl-arylsulfamide<sup>45)</sup> wie Dibrom-barbitursäure<sup>46)</sup> reduzierend.

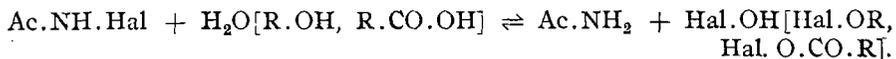
Wie durch Umsetzung von Chlorwasserstoffsäure mit Bromyl-acetamid das Chloryl-acetamid<sup>47)</sup> entsteht, so erhält man aus Brom-trinitro-methan das Chlor-trinitro-methan; demnach gelingt es, in den genannten Verbindungen mittels Chlorwasserstoffsäure Brom durch Chlor zu substituieren. Ferner bilden sich nach gemeinsamer Reaktion Dibrom-dinitro-methan<sup>15)</sup>, Dibrom-diketo-hydrinden<sup>48)</sup>, und Dibromyl-arylsulfonsäure-amide<sup>49)</sup> aus den entsprechenden Monobrom-Verbindungen, indem sich diese nach dem Schema:



selbst bromieren. Endlich können gleich den persubstituierten Verbindungen unter I auch die Halogenyl-acylamine als Anhydride von unterhalogeniger Säure und Verbindungen mit tautomer reagierendem Wasserstoff-Atom (*i*-Amiden) angesehen werden<sup>49)</sup>.

Wie auf Grund gleichartiger Umsetzungen nicht anders zu erwarten, wird diese Übereinstimmung durch das analoge Verhalten gegenüber Verbindungen mit olefinischer Doppelbindung vervollständigt. Die Reaktionsprodukte, sowohl mit Halogenyl-acylaminen wie mit persubstituierten Halogen-Verbindungen in hydroxyl-haltigen Lösungsmitteln gewonnen, sind identisch.

So werden in methylalkoholischer Lösung aus Cyclohexen oder Trimethyl-äthylen mit Bromyl-acetamid<sup>50)</sup> die gleichen Umsetzungsprodukte wie mit geeigneten persubstituierten Brom-Verbindungen erhalten. Infolgedessen erscheinen genannte Umsetzungen der olefinischen Doppelbindungen lediglich als Reaktionen der unterbromigen Säure, unabhängig von der sonstigen Zusammensetzung der als Ausgangsmaterial dienenden Brom-Verbindung. Denn Bildung und Zerfall der erwähnten persubstituierten Brom- und Halogenyl-Verbindungen befinden sich voraussichtlich in Gegenwart von hydroxyl-haltigen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, organischen Säuren) im Gleichgewicht, das für Halogenyl-acylamine bei Gegenwart von Wasser erwiesen ist<sup>51)</sup>:



F. D. Chattaway<sup>42)</sup> hat bei der Einwirkung von Alkohol auf Dihalogenyl-arylsulfonsäure-amide sogar Äthylhypochlorit nachgewiesen und die Reduktion von „Tribrom-phenol-brom“ zu Tribrom-phenol durch Alkohol ist auf die Bildung von Äthylhypobromit zurückzuführen<sup>52)</sup>.

<sup>44)</sup> Th. Seliwanow, B. **26**, 426 [1893].

<sup>45)</sup> F. D. Chattaway, Soc. **87**, 146 [1905].

<sup>46)</sup> A. Baeyer, A. **130**, 132 [1864].

<sup>47)</sup> A. W. Hofmann, B. **15**, 410 [1882].

<sup>48)</sup> Th. Zincke und C. Gerland, B. **21**, 2395 [1888]; L. Flatow, B. **34**, 2147 [1901].

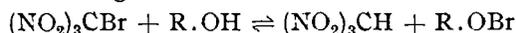
<sup>49)</sup> A. Hantzsch und F. E. Dollfus, B. **35**, 249 [1902]; vergl. Th. Seliwanow, B. **25**, 3618 [1892].

<sup>50)</sup> E. Schmidt, W. v. Knilling und A. Ascherl, B. **59**, 1279 [1926].

<sup>51)</sup> Th. Seliwanow, B. **26**, 985 [1893]; vergl. E. Boismenu, C. r. **153**, 1482 [1911].

<sup>52)</sup> R. Benedikt, A. **199**, 130 [1879]; M. **1**, 362, 364 [1880]; vergl. C. Langer, A. **215**, 122 [1882].

Dieses Gleichgewicht, das demnach auch für persubstituierte Brom-Verbindungen und Polynitro-paraffine besteht, ist für das Brom-trinitro-methan in alkohol. Lösung:



bewiesen, in der H. Graham und A. K. Macbeth das Nitroform an seiner selektiven Absorption erkannten. Dieses Gleichgewicht wird in demselben Sinn sowohl durch Alkalien, wie durch olefinische Doppelbindungen in Gegenwart hydroxyl-haltiger Lösungsmittel nach rechts verschoben<sup>53</sup>). So entstehen aus Tetranitro-methan und Kaliumäthylat Äthylnitrat und Nitroform-kalium<sup>54</sup>); entsprechend bilden sich in alkoholischer Lösung aus Tetranitro-methan bzw. Brom-trinitro-methan und ungesättigten Verbindungen neben Nitroform Anlagerungsprodukte von Äthylnitrat<sup>55</sup>) bzw. Äthylhypobromit<sup>1</sup>). Infolgedessen reagiert in den erwähnten persubstituierten Brom-Verbindungen und Halogenyl-acylaminen das reaktionsfähige Halogen als gepufferte unterhalogenige Säure, die eine Nitro-Gruppe im Tetranitro-methan als „gepufferte“ Salpetersäure.

Derartige „gepufferte“ Säuren addieren sich als solche in Gegenwart von Wasser, in alkohol. Lösung als Ester, bei Anwesenheit von organischen Säuren mit diesen als gemischtes Säure-anhydrid. So ist an Trimethyl-äthylen, Hexylen, Cyclohexen, Inden bei Gegenwart von Wasser die unterbromige Säure, ihre Ester in alkohol. Lösung, ihre gemischten Säure-anhydride in Anwesenheit von Ameisen- oder Essigsäure angelagert worden<sup>56</sup>)<sup>1</sup>)<sup>2</sup>) Die gleichen Reaktions-Möglichkeiten beschreibt K. Brunel in übersichtlicher Weise für die freie unterjodige Säure, die in Wasser, Methylalkohol bzw. Eisessig dargestellt, sich als J.OH, J.OCH<sub>3</sub><sup>56</sup>), J.O.COCH<sub>3</sub><sup>57</sup>) an Cyclohexen addiert.

Beachtenswert ist die dem Brom-trinitro-methan überlegene Reaktionsfähigkeit des Bromyl-acetamids, kenntlich an dem verschiedenartigen Verhalten gegen Allylalkohol, mit dem sich Bromyl-acetamid<sup>58</sup>), nicht aber Brom-trinitro-methan<sup>1</sup>) umsetzt.

Im Zusammenhang damit erscheint es verständlich, daß Chloryl-acylamine, nicht aber persubstituierte Chlor-nitro-Verbindungen in hydroxyl-haltigen Lösungsmitteln mit olefinischen Doppelbindungen reagieren. So ist mittels Monochloryl-harnstoffs in wäßriger Lösung aus Caprylen von A. Detoef<sup>59</sup>) das entsprechende Chlorhydrin dargestellt worden, und Bougault erwähnt die Möglichkeit einer Umsetzung von Dichloryl-toluol-p-sulfonsäure-amid mit Eucalyptus- oder Paraffinöl<sup>60</sup>).

<sup>53</sup>) Soc. **119**, 1362 [1921]. Die von H. Graham und A. K. Macbeth zur Erklärung der selektiven Absorption angenommene Nitrit-Isomerisation erscheint uns auf Grund der Untersuchungen über das Verhalten von Brom-trinitro- und Tetranitro-methan gegenüber olefinischen Doppelbindungen als unwahrscheinlich.

<sup>54</sup>) A. Hantzsch und A. Rinckenberger, B. **32**, 628 [1899].

<sup>55</sup>) E. Schmidt, R. Schumacher, W. Bäjén und A. Wagner, B. **55**, 1751 [1922].

<sup>56</sup>) Bl. [3] **29**, 131ff. [1903].

<sup>57</sup>) Bl. [3] **33**, 382 [1905].

<sup>58</sup>) A. Wohl und K. Jaschinowski, B. **54**, 478 [1921].

<sup>59</sup>) Bl. [4] **31**, 107 [1922]; M. Godchot und P. Bedos, Bl. [4] **37**, 1451 [1925]; Pastureau und Bader, C. r. **182**, 527 [1926].

<sup>60</sup>) Giorn. Farm. Chim. **67**, 66ff. [1918]; C. **1919**, I 281.

Nachdem wir nun den Charakter des Halogens im Bromyl-acetamid als gepufferte unterbromige Säure erkannt hatten, ließen wir Bromyl-acetamid auf Furfurol und Derivate einwirken, die bekanntlich gegen freie Säuren empfindlich sind, und erhielten Verbindungen, über die später berichtet werden soll.

### III.

Weitere Analogien persubstituierter Brom-, Brom-nitro-, sowie Polynitro-Verbindungen mit Halogenyl-acylaminen bestehen auch bei solchen Reaktionen, bei denen die bisher erwähnte Beteiligung hydroxyl-haltiger Lösungsmittel unterbleibt.

Eine Reihe gleichartiger Umsetzungen umfaßt die halogenierende Wirkung gegenüber dem aromatischen und heterocyclischen Kern. So werden aromatische Amine durch Dibrom-barbitursäure<sup>60)</sup> und Bromtrinitro-methan<sup>61)</sup> bromiert, durch letztgenannte Verbindung der Indol- $\alpha$ -carbonsäure-ester<sup>61)</sup> im Pyrrol-Kern.

Bromyl-acetamid bromiert Verbindungen wie Thiophen<sup>62)</sup>, Anilin, Phenol, Acetanilid, Anisol<sup>63)</sup> und führt gleich dem Bromyl-phthalimid den Acetessigester in die  $\alpha$ -Brom-Verbindung<sup>64)</sup> über. In entsprechender Weise wirken Tetranitro-methan<sup>65)</sup> und Hexanitro-äthan<sup>66)</sup> nitrierend auf *p*-Kresol und fett-aromatische Amine. Genannte Nitro-Verbindungen reagieren noch in anderer Hinsicht mit tertiären aliphatischen und fett-aromatischen Aminen. Diese werden nämlich durch Tetranitro-methan und Hexanitro-äthan in der für gemischte Säure-anhydride charakteristischen Weise abgebaut und in Nitrosamine<sup>67)</sup> sekundärer Basen übergeführt.

Beobachtungen über den Abbau tertiärer Basen durch Halogenyl-acylamine liegen bisher nicht vor; wir zweifeln aber nicht an der Möglichkeit, die mittels freier unterchloriger Säure am Tropidin erstmalig verwirklicht ist<sup>68)</sup>.

Ferner besteht in dem Verhalten von Bromyl-acetamid einerseits, Tetranitro-methan und Hexanitro-äthan andererseits gegenüber aliphatischen Doppelbindungen in hydroxyl-freien Lösungsmitteln Übereinstimmung. So gelingt es, die olefinische Doppelbindung mittels Bromyl-acetamids<sup>69)</sup> in gleichem Sinne zu bromieren, wie mit Tetranitro-methan<sup>70)</sup> und Hexanitro-äthan<sup>71)</sup> zu nitrieren. In beiden Fällen entstehen nach erfolgter Anlagerung der Polynitro-Verbindungen bzw. des Bromyl-acetamids an die doppelte Bindung labile Zwischenprodukte. Diese zerfallen z. B. unter Bildung von

<sup>61)</sup> S. Gabriel, W. Gerhard und R. Wolter, B. **56**, 1028 [1923].

<sup>62)</sup> W. Steinkopf und A. Otto, A. **424**, 61 [1921].

<sup>63)</sup> A. W. Hofmann, B. **15**, 411 [1882]; Th. Seliwanow, B. **26**, 423 [1893]; A. Wohl, B. **52**, 61 [1919].

<sup>64)</sup> A. Wohl und K. Jaschinowski, B. **54**, 484 [1921].

<sup>65)</sup> E. Schmidt und H. Fischer, B. **53**, 1529 [1920].

<sup>66)</sup> F. Allsop und J. Kenner, Soc. **123**, 2305 [1923].

<sup>67)</sup> E. Schmidt und H. Fischer, B. **53**, 1537 [1920]; E. Schmidt und R. Schumacher, B. **54**, 1414 [1921], **55**, 1758 [1922].

<sup>68)</sup> R. Willstätter und F. Iglauer, B. **33**, 1639 [1900].

<sup>69)</sup> A. Wohl und K. Jaschinowski, B. **54**, 479, 483 [1921].

<sup>70)</sup> E. Schmidt, R. Schumacher, W. Bäjén und A. Wagner, B. **55**, 1751 [1922].

<sup>71)</sup> F. Allsop und J. Kenner, Soc. **123**, 2314 [1923].

Nitroform in ungesättigte Nitro-Verbindungen, unter Abspaltung von Acetamid in ungesättigte Brom-Verbindungen.

Endlich vollzieht sich durch konz. Schwefelsäure sowohl am Dibromylsulfonsäure-amid<sup>72)</sup> als auch an Verbindungen wie „Tribrom-phenol-brom“<sup>73)</sup> eine gleichartige Umlagerung. Diese, leicht unterbromige Säure abspaltenden Verbindungen werden nämlich in reaktionsträge, im Benzol-Kern substituierte Halogen-Derivate übergeführt.

### Beschreibung der Versuche.

Zum Nachweis, daß Brom aus geeigneten, persubstituierten Verbindungen in alkohol. Lösung als Ester der unterbromigen Säure abgespalten wird, bedienen wir uns mit Vorteil des Cyclohexens. Der gebildete 2-Brom-cyclohexanol-(1)-methyläther wird nämlich infolge seines großen Siede-Intervalls gegenüber dem Cyclohexen stets frei von nicht umgesetztem Cyclohexen erhalten.

Für die Umsetzungen wurde Cyclohexen in frisch über Natrium destilliertem Zustand angewandt. Die Methode der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ist bereits beschrieben und besteht im Schütteln des in ätherischer Lösung befindlichen Bromcyclohexanol-methyläthers mit Lauge<sup>74)</sup> und Nachbehandeln, sowie Trocknen der ätherischen Lösung über grobkörnigem Kaliumhydroxyd<sup>75)</sup>. Die angegebenen Ausbeuten an Brom-cyclohexanol-methyläther beziehen sich auf die einmalig unter 12 mm Druck destillierte Verbindung.

Umsetzungen von Cyclohexen mit Verbindungen von folgenden Atom-Gruppierungen:

#### I. —CO.CBr<sub>2</sub>.CO— (in offener Kette).

Eine Lösung von 7.6 g Cyclohexen und 27 g Dibrom-malonsäure-dimethylester in 40 ccm Methylalkohol wird im Einschlußrohr 72 Stdn. in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Das hellgelb gefärbte Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen und nach Zusatz von Natronlauge ausgeäthert. Das zum Nachbehandeln der ätherischen Lösung verwandte grobkörnige Kaliumhydroxyd ist gewöhnlich nach 24 Stdn. zu erneuern. Nach abermaligem 24-stdg. Aufbewahren über Ätzkali erhält man durch Destillation unter 10 mm Druck, neben wenig gelblichem Öl, als Kolben-Rückstand 2.7 g eines farblosen Öls, Sdp. 68—86°. Zur Reinigung wird das unverdünnte Destillat mit gepulvertem Ätzkali versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stdn. aufbewahrt. Das nunmehr gelblich gefärbte Reaktionsgemisch wird mit Wasser und Äther behandelt. Aus der über grobkörnigem Ätzkali getrockneten ätherischen Lösung erhält man durch Destillation unter 10 mm Druck 2 g (= 11.2% d. Th.) analysenreinen Brom-cyclohexanol-methyläther.

#### II. —CO.CBr<sub>2</sub>.CO— (cyclisch gebunden).

a) Nach 22-stdg. Erhitzen unter Rückfluß von 14.9 g Dibrom-dimethyldihydro-resorcin mit 4.1 g Cyclohexen in 20 ccm Methylalkohol wird das gelb gefärbte Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und ausgeäthert. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich nach Zusatz von gesättigter Kochsalz-

<sup>72)</sup> J. H. Kastle, Am. 45, 219 [1911].

<sup>73)</sup> R. Benedikt, A. 199, 132 [1879]; M. 1, 364 [1880].

<sup>74)</sup> E. Schmidt, W. Bartholomé und A. Lübke, B. 55, 2100 [1922].

<sup>75)</sup> E. Schmidt und W. Bartholomé, B. 57, 2039 [1924].

Lösung Monobrom-dimethyl-dihydro-resorcin ab. Ausbeute an Brom-cyclohexanol-methyläther 5.6 g (= 58.1% d. Th.) neben beträchtlichem Kolben-Rückstand.

b) Eine Lösung von 2.1 g Cyclohexen und 7.6 g Dibrom-diketo-hydrinden in 10 ccm Methylalkohol wird im Einschlußrohr 72 Stdn. in der Wasserbad-Kanone erhitzt<sup>76)</sup>. Das rot gefärbte Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Wasserdampf behandelt. Der hierbei übergehende Brom-cyclohexanol-methyläther wird mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über grobkörnigem Ätzkali getrocknet. Ausbeute an Brom-cyclohexanol-methyläther 2.6 g (= 53.9% d. Th.).

c) Eine Lösung von 14.3 g Dibrom-barbitursäure und 4.1 g Cyclohexen in 20 ccm Methylalkohol scheidet nach 12-stdg. Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur infolge Schüttelns Monobrom-barbitursäure ab.

Ohne den Niederschlag zu berücksichtigen, wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und ausgeäthert. Aus der wäßrigen Lösung beginnt nach Zusatz von gesättigter Kochsalz-Lösung Krystallisation von Monobrom-barbitursäure, die durch Reiben mit dem Glasstab beschleunigt wird. Ausbeute an Brom-cyclohexanol-methyläther 4.2 g (= 43.6% d. Th.).

### III. — C:C.CBr<sub>2</sub>.C:C — (cyclisch gebunden).

Nach Hinzufügen von 20.5 g 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) („Tribrom-phenol-brom“) zu einer eisgekühlten Lösung von 4.1 g Cyclohexen in 20 ccm Methylalkohol läßt man das Reaktionsgemisch im schmelzenden Eiswasser etwa 12 Stdn. stehen. Gewöhnlich hat sich dann das schwerlösliche Tribrom-phenol-brom in alkohol-lösliches Tribrom-phenol verwandelt. Nicht umgesetztes Tribrom-phenol-brom verschwindet alsbald bei Zimmer-Temperatur unter Schütteln. Ausbeute an Brom-cyclohexanol-methyläther 8.3 g (= 86.1% d. Th.). Aus der alkalischen Lösung scheidet sich nach dem Ansäuern Tribrom-phenol aus.

### IV. — CO.CBr(CO<sub>2</sub>R).CO — (in offener Kette).

Eine Lösung von 2.9 g Cyclohexen und 11 g Brom-methan-tricarbonsäure-triäthylester in 20 ccm Methylalkohol wird im Einschlußrohr 72 Stdn. in der Wasserbad-Kanone erhitzt<sup>76)</sup>. Hierauf wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und nach Zugabe von Kochsalz-Lösung ausgeäthert. Ausbeute an Brom-cyclohexanol-methyläther 1.2 g (= 17.6% d. Th.).

$M_D$  (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>·O<sub>3</sub>·Br).  $n_D^{20} = 1.4473$ ;  $d_4^{20} = 1.3610$ . Ber. 61.10. Gef. 61.10.

### V. — CO.CBr(CO<sub>2</sub>R).CO — (cyclisch gebunden).

Beim Erhitzen unter Rückfluß von 14.9 g Brom-diketo-hydrinden-carbonsäure-äthylester mit 4.1 g Cyclohexen in 20 ccm Methylalkohol löst sich der Ester unter Gelbfärbung des Reaktionsgemisches, die allmählich in Rotfärbung übergeht. Nach 38-stdg. Erhitzen wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Wasserdampf behandelt. Der hierbei übergehende

<sup>76)</sup> Die Einschlußrohre werden nach dem Erkalten zweckmäßig im Aceton-Kohlensäure-Gemisch abgekühlt und durch Zertrümmern der Capillare geöffnet.

Brom-cyclohexanol-methyläther wird mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über grobkörnigem Ätzkali getrocknet. Ausbeute an Brom-cyclohexanol-methyläther 2.2 g (= 22.8% d. Th.).

#### VI. $\text{CBr}_3 \cdot \text{NO}_2$ .

Eine Lösung von 20 g Tribrom-nitro-methan und 5.5 g Cyclohexen in 25 ccm Methylalkohol wird im Einschlußrohr 72 Stdn. in der Wasserbad-Kanone erhitzt<sup>75)</sup>. Das gelblich gefärbte Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen und ausgeäthert. Ausbeute an Brom-cyclohexanol-methyläther 6.3 g (= 48.7% d. Th.) neben 1.5 g einer unter 9 mm bei 82–85° siedenden, nicht genauer untersuchten Fraktion und öligem Kolben-Rückstand.

$M_D(\text{CBr}_3\text{NO}_2)^{77)$ .  $n_D^{20} = 1.5776$ ;  $d_4^{20} = 2.7812$ . Ber. 35.65. Gef. 35.51.

#### VII. — $\text{CO} \cdot \text{CBr}(\text{CO}_2\text{R}) \cdot \text{NO}_2$ (in offener Kette).

Eine Lösung von 4.1 g Cyclohexen und 14.2 g Brom-nitro-malonsäure-diäthylester in 25 ccm Methylalkohol wird im Einschlußrohr 24 Stdn. in der Wasserbad-Kanone erhitzt<sup>76)</sup>. Das bräunlich gefärbte Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen und nach Zugabe von Kochsalz-Lösung ausgeäthert. Ausbeute an Brom-cyclohexanol-methyläther 7.6 g (= 78.8% d. Th.).

$M_D(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{O}_2 \cdot \text{BrNO}_2)^{77)$ .  $n_D^{20} = 1.4498$ ;  $d_4^{20} = 1.4910$ . Ber. 51.14. Gef. 51.17.

#### VIII. $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{NO}_2$ .

Das Gemisch von 6.6 g Dibrom-dinitro-methan (1 Mol.) und 8.2 g Cyclohexen (4 Mol.)<sup>78)</sup> in 20 ccm Methylalkohol läßt man 18 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß sieden. Ausbeute an Brom-cyclohexanol-methyläther 7.3 g (= 75.7% d. Th.).

$M_D(\text{CBr}_2[\text{NO}_2]_2)^{77)$ .  $n_D^{20} = 1.5215$ ;  $d_4^{20} = 2.3982$ . Ber. 33.42. Gef. 33.53.

<sup>75)</sup> Zur Berechnung von  $M_D$  wurde für die  $\text{NO}_2$ -Gruppe der Wert 6.638 eingesetzt (K. v. Auwers und B. Ottens, B. 57, 457 [1924]).

<sup>76)</sup> Beide Halogen-Atome des Dibrom-dinitro-methans setzen sich mit 2 Mol. Cyclohexen zu 2 Mol. Brom-cyclohexanol-methyläther um; denn nach erfolgter Reaktion der Dibrom-Verbindung mit 1 Mol. Cyclohexen verwandelt sich das entstandene Monobrom-dinitro-methan in Dibrom-dinitro-methan (vergl. Anm. 15), das sich erneut mit Cyclohexen umsetzt. In ähnlicher Weise erklärt sich die nachstehend beschriebene Bildung des Brom-cyclohexanol-methyläthers aus Cyclohexen und Dibrom-nitro-methan, obwohl letztere Verbindung kein persubstituiertes Kohlenstoff-Atom besitzt. Wir nehmen an, daß bei erhöhter Temperatur ein Teil des Dibrom-nitro-methans gemäß dem auf S. 1882 wiedergegebenen Schema in Tribrom-nitro-methan übergeht, das an Cyclohexen Alkylhypobromit addiert.

Eine Lösung von 11 g Dibrom-nitro-methan und 4.1 g Cyclohexen in 20 ccm Methylalkohol wird im Einschlußrohr 72 Stdn. in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Das dunkel gefärbte Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Wasserdampf behandelt. Der hierbei übergehende Brom-cyclohexanol-methyläther wird mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über grobkörnigem Ätzkali getrocknet. Gewöhnlich ist es nötig, das Ätzkali viermal nach je 24 Stdn. zu erneuern. Durch Destillation unter 9 mm Druck erhält man 1.5 g eines farblosen Öls, Sdp. 72–87°.

Zur Reinigung wird das unverdünnte Destillat mit gepulvertem Ätzkali versetzt und 48 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Das nunmehr gelblich gefärbte Reaktionsgemisch wird mit Wasser und Äther behandelt. Aus der über Ätzkali ge-

IX.  $O_2N.CBr(NO_2)_2$ .

Vergl. die Untersuchungen über Brom-trinitro-methan, B. 55, 2099 [1922], 56, 1239 [1923], 57, 2039 [1924], 59, 1279 [1926].

## X. —NBr.CO—.

Vergl. die Untersuchungen über Bromyl-acetamid, B. 59, 1279 [1926].

## Überführung von Brom-trinitro-methan in Chlor-trinitro-methan.

Eine eisgekühlte Lösung von 6,7 g Brom-trinitro-methan in 30 ccm Alkohol wird mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Das rot gefärbte Reaktionsgemisch wird nach 48-stdg. Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser gegossen und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird nach 2-maligem Waschen mit Wasser und 1-stdg. Schütteln mit Bariumcarbonat über Natriumsulfat getrocknet. Durch Destillation unter 12 mm Druck erhält man neben etwas öligem Kolbenrückstand 3,4 g (= 62,9% d. Th.) Chlor-trinitro-methan<sup>79)</sup>.

## 295. Julius Mai: Über Tetraphosphortriselenid.

(Eingegangen am 30. Juli 1926.)

In meiner letzten Untersuchung über Phosphorsulfide<sup>1)</sup> habe ich am Schluß die Absicht geäußert, auch das Gebiet der analogen Selenide durch Anwendung von höheren Kohlenwasserstoffen als Lösungsmitteln zu bearbeiten. Julius Meyer<sup>2)</sup> hat durch Zusammenschmelzen der Komponenten und nachherige Destillation als selen-ärmstes Individuum  $P_4Se_3$  isoliert. Der Körper war unter normalen Bedingungen nicht umzukristallisieren. Schwefelkohlenstoff führte nur unter Druck zum Ziele. Bei meinen Synthesen aus gelbem Phosphor entstand als schwefel-ärmstes Produkt jeweils  $P_4S_7$ .

Ein Vorversuch zeigte, daß das Naphthalin auch in der Selen-Reihe zu verwerthen ist. 1 g gelber Phosphor wurde in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und das Filtrat in eine Mischung von 2 g gefällttem Selen + 10 g Naphthalin hineinfließen gelassen. Man erwärmt im Kohlensäure-Strom zuerst vorsichtig, bis aller Schwefelkohlenstoff entwichen ist, und dann zum Sieden des Naphthalins, bis die Hauptmenge des Selen aufgenommen ist. Dabei ist teilweise Zersetzung unter Bildung von Selen-Wasserstoff wahrzunehmen. Nach dem Erkalten wird Schwefelkohlenstoff hinzugefügt. Die gelbe Lösung läßt mit Petroläther einen orange gefärbten Körper ausfallen, der sich qualitativ als ein Phosphor-selenid identifizierte. Bequemer arbeitet man jetzt mit dem leicht zugänglichen Tetralin in folgender Weise: 5,6 g Selenum fusum pulverisiert wurden mit 30 ccm Tetralin in einem großen Reagens-Glas überschichtet und 2,8 g gelber Phosphor in Draht-Form hinzugefügt. Man erwärmt zuerst vorsichtig, bis Verbindung eintritt, und kocht dann noch längere Zeit in Kohlensäure-Atmosphäre. Das Tetralin färbt sich goldgelb unter geringer Zersetzung. Man gießt die

trockneten ätherischen Lösung erhält man durch Destillation unter 9 mm Druck 1 g (= 10,4% d. Th.) Brom-cyclohexanol-methyläther.

Es erscheint erwähnenswert, daß Monobrom-nitro-methan mit Cyclohexen nicht reagiert. <sup>79)</sup> vergl. Ann. 47.

<sup>1)</sup> B. 44, 1725 [1911].

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 30, 258.