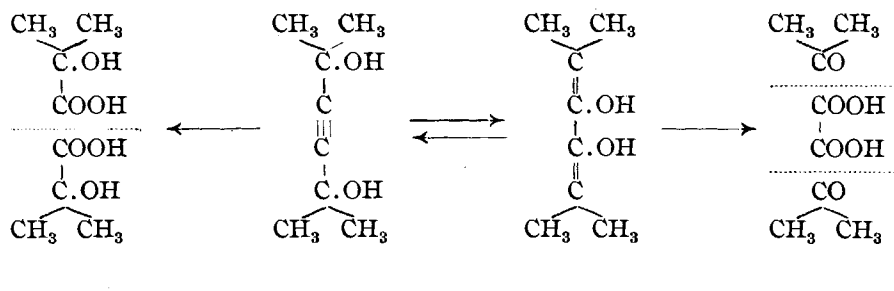


Gemeinschaftlich mit Hrn. Stud. N. Persianzewa haben wir dieses Glykol dreimal oxydiert, und zwar unter Verwendung von ein, zwei und drei Atomen aktiven Sauerstoffs auf ein Molekül Glykol. Aus je 15 g des letzteren erzielten wir hierbei:

Sauerstoff-Menge	Aceton-Menge g	Menge des nicht reagierenden Glykols g	flüchtige Säuren	Oxalsäure g	α -Oxy- <i>i</i> -buttersäure g	Konzentration der KMnO_4 -Lösung %
1 Atom	2	7	nicht ermittelt	durch Springen des Gefäßes gingen die Produkte verloren		0.5
2 Atome	4	3.5	„	2.5	1.5	1
3 Atome	5.5	nicht bestimmt	Spuren Ameisen- und Essigsäure	6	4	1.5

Wie mir scheint, lassen sich die Oxydationsprodukte nach dem II. Schema von Dupont besser erklären, dem man folgende Vorstellungen zugrunde legen kann, die dann analog auch für die Deutung des Bildungs-Mechanismus der Bromide verwertbar sind:



308. J. Salkind und A. Kruglow: Einwirkung von Bromwasserstoff auf ein Glykol der Acetylen-Reihe.

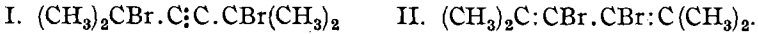
(Eingegangen am 6. Juli 1926.)

Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Glykole der Acetylen-Reihe ist bis jetzt nur wenig untersucht worden. G. Dupont¹⁾ erwähnt in seiner Arbeit über die Acetylen- γ -glykole mit nur wenigen Zeilen zwei isomere Dibromide $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2$, die er aus Tetramethyl-butindiol erhalten hat. Die Eigenschaften des einen von diesen Körpern (Schmp. 39°) wurden später von dem einen von uns untersucht²⁾. Als dem ersten Produkt der Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Glykol sollte diesem Dibromid die Formel I entsprechen, aber die Reaktions-Trägheit der Halogen-Atome, wie

¹⁾ A. ch. [8] 30, 514.

²⁾ Protokoll d. Sitzungen d. Russisch. Phys.-chem. Ges. 31, 9; eine ausführliche Abhandlung erscheint demnächst im Journal der Russisch. Phys.-chem. Gesellschaft.

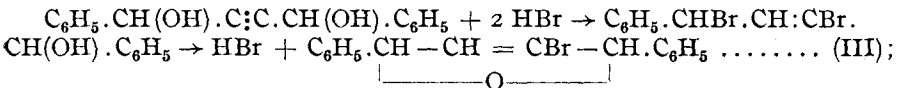
auch der ungesättigten Bindung bzw. der Bindungen deutet eher auf die Formel II hin.



Es scheint mithin, als ob das primär entstehende Bromid sich sehr leicht weiter umzulagern vermag; so könnte man sich auch das Entstehen des zweiten Isomeren von Dupont (Schmp. 50°) erklären. Übrigens scheinen sich dabei noch andere Isomere zu bilden; so hat Wl. Krestinsk y³⁾ bei der Einwirkung von Phosphortribromid auf Tetramethyl-butindiol außer den beiden krystallinischen Körpern auch eine Reihe flüssiger Fraktionen erhalten, die sämtlich die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2$ hatten.

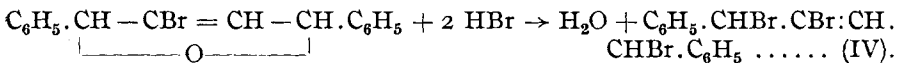
Um nun zu sehen, ob diese merkwürdige Neigung zur Isomerisation auch bei anderen disekundären Glykolen der Acetylen-Reihe besteht, haben wir die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Diphenyl-butindiol untersucht.

Wenn man eine gesättigte Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig auf Diphenyl-butindiol einwirken läßt, erhält man zwei Produkte: ein Öl und Krystalle. Das Öl entspricht der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrO}$; es enthält keine Hydroxyl-Gruppe, da es mit Äthylmagnesiumbromid kein Gas entwickelt. Brom in Chloroform-Lösung und Kaliumpermanganat in alkalisch-wäßriger Lösung haben keine oder nur eine äußerst langsame Wirkung. Die Oxydation dieses Körpers mit Permanganat in Aceton-Lösung lieferte nur Benzoesäure. Man muß also annehmen, daß das Brom an einer Doppelbindung steht, und daß der Sauerstoff oxyd-artig gebunden ist, was durch die Formel III ausgedrückt werden kann:



d. h. es werden zunächst 2 Moleküle HBr addiert, und dann wird eines wieder abgespalten, wobei sich ein γ -Oxyd bildet.

Bei weiterer Behandlung mit Bromwasserstoff verwandelte sich dieses Monobrom-oxyd in Krystalle (Schmp. 155°), die sich als identisch mit dem oben erwähnten krystallinischen Produkt erwiesen. Diese Verbindung entspricht der Formel eines Tribromids $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Br}_3$; sie addiert ebenfalls kein Brom und wird von Permanganat kaum oxydiert; auch läßt sich das Brom nur schwer verseifen, besonders eines von den 3 vorhandenen Halogen-Atomen ist sehr fest gebunden. Auch hier war Benzoesäure das einzige faßbare Produkt der Oxydation. Die Bildung dieses Tribromids, das als 1.4-Diphenyl-1.2.4-tribrom-2-buten aufgefaßt werden kann, wird wohl durch folgende Gleichung auszudrücken sein:

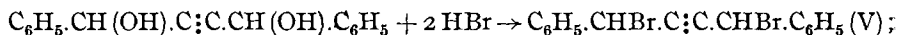


Anders scheint die Reaktion zu verlaufen, wenn man Essigsäure, die 2–5% Wasser enthält, mit Bromwasserstoff sättigt, die Lösung mit dem gleichen Volum dieser Essigsäure versetzt und dann diese verdünnte Bromwasserstoff-Lösung auf das Glykol einwirken läßt. Man gewinnt bei dieser

³⁾ Protokoll d. Sitzungen d. Russisch. Phys.-chem. Ges. 31, 9; vergl. auch S. 1930 dieses Heftes der „Berichte“.

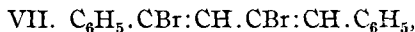
Arbeitsweise ein Gemisch, das, neben nur kleinen Mengen des beschriebenen Monobrom-oxyds, ein Dibromid bzw. mehrere Dibromide der Formel $C_{16}H_{12}Br_2$ enthält. Bei gewöhnlicher Temperatur erzielt man 80–90% der theoretischen Ausbeute an einem bei 114° schmelzenden Dibromid; arbeitet man bei 0° , so entsteht ein anderes Dibromid, das bei $92-95^{\circ}$ schmilzt und sehr leicht quantitativ in das erste umgewandelt werden kann. Wenn man schließlich die Krystalle vom Schmp. 114° längere Zeit mit einer gesättigten Bromwasserstoff-Lösung behandelt, so erhält man ein Gemisch, das aus dem Tribromid und einem neuen flüssigen Dibromid besteht. Es können also nicht weniger als drei Dibromide $C_{16}H_{12}Br_2$ gewonnen werden.

Nun könnte man denken, daß als erstes Produkt ein Dibromid der Formel V entstehen sollte:



es muß jedoch besonders betont werden, daß das Monobrom-oxyd bei weiterer Behandlung mit Bromwasserstoff kein Dibromid liefert; es kann also nicht die Rolle eines intermediären Produktes bei der Bildung des Dibromids spielen, und das letztere entsteht somit direkt aus dem Glykol. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß ein Dibromid der Formel V sich sofort weiter umwandeln wird, so daß auch die labilen Krystalle (Schmp. $92-95^{\circ}$) nicht mehr dieser Formel entsprechen. Alle drei Dibromide sind nämlich durch Reaktions-Trägheit sowohl der Halogen-Atome bei der Verseifung, wie auch der ungesättigten Bindung ausgezeichnet. Am eingehendsten wurden die Krystalle vom Schmp. $114-115^{\circ}$ untersucht. Auch bei längerer Einwirkung von Kaliumcarbonat wird nur wenig Brom herausgenommen, und Diphenyl-butindiol kann aus dem Dibromid nicht zurückgewonnen werden. Brom wird nicht addiert; alkalische Kaliumpermanganat-Lösung behält lange ihre Farbe. Bei der Oxydation wurde auch hier Benzoesäure erhalten. Mit alkohol. Kalilauge ergab das Dibromid, neben einem braunen, harzigen, brom-haltigen Körper, Diphenyl-diacetylen.

Die Bildung aller dieser Dibromide, welche die Phenyl-Gruppen unverändert enthalten, kann nur durch Isomerisation der inneren Kette erklärt werden, die, wahrscheinlich, zu Butadien-Derivaten führt, von welchen man, neben mehreren geometrischen Isomeren, 3 Struktur-Isomere erwarten darf:



Der Körper VI kann aus V durch einfache Wanderung zweier Wasserstoff-Atome entstehen; möglich ist aber auch, daß diese Strukturformel den Krystallen vom Schmp. $92-95^{\circ}$ entspricht. Die beiden anderen Isomeren können aus VI durch Abspaltung von HBr und Wiedieranlagerung in umgekehrter Richtung hervorgehen. Die Struktur VII muß dem Dibromid zugehören, welches das Tribromid IV liefert, also entweder dem krystallinischen oder dem flüssigen, wenn das krystallinische sich zuerst in das flüssige umwandelt und das letztere dann in das Tribromid übergeht. Wir müssen uns vorläufig mit diesen mehr theoretischen Bemerkungen über die wahrscheinliche Struktur der beschriebenen Verbindungen begnügen, die uns vor allem wegen ihrer eigentümlich leichten Isomerisation von Interesse zu sein scheinen.

Beschreibung der Versuche.**1. Monobrom-oxyd $C_{16}H_{13}OBr$ (III).**

4 g Diphenyl-butindiol (das Isomere vom Schmp. 140°) wurden mit 40 ccm einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig versetzt und 36 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Dann wurde die Lösung in kaltes Wasser gegossen, das ausgeschiedene Reaktionsprodukt mit Wasser gut ausgewaschen und das Öl von den Krystallen durch Lösen in Ligroin getrennt. Die mit Chlorcalcium getrocknete Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Ligroins im Vakuum ein Öl, das nunmehr in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel wieder befreit wurde. So resultierte ein etwas gelbliches Öl von schwachem Geruch, das unter 50 mm Druck nicht unzersetzt destilliert werden konnte. Ausbeute 48% der Theorie.

0.2130 g Sbst. (nach Dennstedt verbrannt): 0.4953 g CO_2 , 0.0631 g H_2O , 0.0569 g Br.
 $C_{16}H_{13}OBr$. Ber. C 63.78, H 4.35, Br 26.55. Gef. C 63.42, H 4.99, Br 26.71.

1 g dieses Öles, mit 10 ccm verd. Bromwasserstoff-Essigsäure versetzt, lieferte nach 36 Stdn. Krystalle vom Schmp. 155° , die sich bei der Mischprobe als Tribromid erwiesen. Ein krystallinisches Dibromid konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden. Dieselben Resultate wurden mit gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig erzielt.

6 g des Öles wurden durch langsames Zugeben von 4 g Kaliumpermanganat in 1-proz. Aceton-Lösung in 3 Stdn. oxydiert. Das in üblicher Weise aufgearbeitete Reaktionsgemisch ergab, außer 3.5 g unveränderten Öles, keine neutralen Produkte. Von Säuren konnte nur Benzoesäure, die durch ihren Schmelzpunkt (121°), die Bildung von Äthylbenzoat und die Analyse ihres Silber-Salzes identifiziert wurde, aufgefunden werden.

0.0468 g Silbersalz: 0.0220 g Ag. — $C_8H_5O_2Ag$. Ber. Ag 47.12. Gef. Ag 47.01.

2. Tribromid $C_{16}H_{13}Br_3$ (IV).

Wie oben erwähnt, entsteht dieser Körper zusammen mit dem Monobrom-oxyd. Besser ist es aber, das Dibromid vom Schmp. $114-115^{\circ}$ 36 bis 48 Stdn. mit einer gesättigten Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung bei Zimmer-Temperatur stehen zu lassen, dann mit Wasser zu verdünnen, die Krystalle von öligen Produkten durch Waschen mit Ligroin zu befreien und einige Male aus Aceton umzukrystallisieren. Weiße, geruchlose Krystalle, schwer löslich in kaltem Petroläther und Ligroin. Schmp. 155° .

0.1341 g Sbst.: 0.2126 g CO_2 , 0.0380 g H_2O , 0.0719 g Br. — 0.1367 g Sbst.: 0.2165 g CO_2 , 0.0372 g H_2O , 0.0735 g Br. — 0.1530 g Sbst. in 11.35 g Benzol: Siedepunkts-Erhöhung 0.080°.

$C_{16}H_{13}Br_3$. Ber. C 43.16, H 2.94, Br 53.90, Mol.-Gew. 445.
 Gef. „ 43.24, 43.26, „ 3.17, 3.05, „ 53.62, 53.77, „ 438.

2.4 g Tribromid wurden unter Verwendung eines Rührers mit 6 g Kaliumcarbonat und 25 ccm Wasser 4 Stdn. auf $50-70^{\circ}$ erwärmt. In der wäßrigen Lösung wurden durch Titration 0.0363 g Brom (2.8%) gefunden. — 2 g Tribromid wurden mit 4 g frisch gefälltem Silberoxyd und 20 ccm Wasser 4 Stdn. auf 100° erwärmt. Es resultierte ein Öl, das etwa 20% Br enthielt.

6 g Tribromid wurden in 40 ccm Aceton gelöst und durch allmähliches Zugeben einer Lösung von 2.8 g Kaliumpermanganat in 75 ccm Aceton in 6 Tagen oxydiert. Es wurden 4 g Tribromid zurückgewonnen und als

Oxydationsprodukt Benzoesäure isoliert. 0.0982 g Silbersalz ergaben 0.0462 g Silber = 46.91 (statt 47.12) % Ag.

3. Dibromid I, Schmp. 92—95°.

4 g Diphenyl-butindiol wurden bei 0° mit 40 ccm wie oben verdünnter Bromwasserstoff-Lösung in 92—95-proz. Essigsäure versetzt und unter Eiskühlung 20—30 Min. stark geschüttelt; dann wurde die Mischung in Eiswasser gegossen. Die sich ausscheidenden Krystalle wurden abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, mit Ligroin von etwas Öl befreit und aus Petroläther umkrystallisiert. Lange Prismen, die bei 92—95° schmelzen (die Mischprobe mit dem Dibromid II schmilzt bei 90—105°). Beim Lösen in heißem Benzin oder heißem Aceton schieden sich nach dem Erkalten Krystalle ab, die bei 114—115° schmolzen und sich mit dem Dibromid II als identisch erwiesen. Oft muß man jedoch die Operation 2—3-mal wiederholen, um die Umwandlung vollständig zu machen. Die Verseifung mit Kaliumcarbonat und die Einwirkung von alkohol. Kali verliefen genau so, wie beim Dibromid II.

4. Dibromid II (Schmp. 114—115°).

1 Tl. Diphenyl-butindiol wird in 4 Tln. verd. Bromwasserstoff-Essigsäure gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur 20—30 Min. stehen gelassen und dann in Eiswasser gegossen. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, mit Petroläther von etwas anhaftendem Öl befreit und aus Ligroin umkrystallisiert. Lange Prismen, die in Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und heißem Alkohol leicht löslich sind; Schmp. 114—115°.

0.1619 g Sbst.: 0.3141 g CO₂, 0.0493 g H₂O, 0.0710 g Br. — 0.2594 g Sbst.: 0.5030 g CO₂, 0.0757 g H₂O, 0.1130 g Br. — 0.2239 g Sbst. in 10.40 g Benzol: Δ = 0.30°.

C₁₆H₁₂Br₂. Ber. C 52.76, H 3.32, Br 43.92, Mol.-Gew. 364.
Gef. „ 52.91, 52.88, „ 3.41, 3.27, „ 43.85, 43.56, „ 366.

Eine gesättigte Bromwasserstoff-Lösung in 92—95-proz. Essigsäure reagiert mit diesem Dibromid bei 0° auch in 40 Stdn. gar nicht; bei Zimmertemperatur wird nach 40 Stdn. (oder bei 30—40° nach 2 Stdn.) ein Gemisch des Tribromids mit einem flüssigen Dibromid (III) erhalten.

Als 2 g Dibromid mit einer Lösung von 2.2 g Kaliumcarbonat in 9 ccm Wasser 5 Stdn. geschüttelt worden waren, konnte in der wäßrigen Schicht kein Brom nachgewiesen werden. Nach 4-stdg. Erwärmen eines Gemisches von 2 g Dibromid, 3.3 g Kaliumcarbonat und 9 ccm Wasser auf 80° wurden in der wäßrigen Lösung durch Titration dagegen 6% vom gesamten Brom aufgefunden. Bei einem anderen Verseifungsversuch wurde der Mischung Aceton hinzugefügt, um das Dibromid zu lösen. Das Gemisch wurde dann 40 Stdn. stehen gelassen und schließlich 5 Stdn. durchgerührt. Auch hiernach waren nur 11% des gesamten Broms in der wäßrigen Lösung aufzufinden; unter den Produkten konnte kein Diphenyl-butindiol nachgewiesen werden. Mit Silberoxyd wurde nach 3-stdg. Rühren ein Öl erhalten, das 58.99% C, 3.77% H und 32.32% Br enthielt (also mehr Brom als sich für C₁₆H₁₃BrO und weniger als sich für C₁₆H₁₂Br₂ berechnet).

2 g Dibromid wurden mit 2.4 g Ätzkali und 20 ccm Alkohol einige Minuten durchgeschüttelt und dann mit Wasser stark verdünnt. So werden zwar nur 20—30% des gesamten Broms herausgenommen, es tritt aber keine Verharzung ein. Entstanden war ein brauner, amorpher, brom-haltiger Körper, dem beim Behandeln mit Petroläther die leicht sublimierbaren Krystalle des

Diphenyl-diacetylen (Schmp. 87–88°, Mischprobe) entzogen werden konnten.

16 g Dibromid wurden in 30 ccm Ligroin gelöst und mit einer 1-proz. wäßrigen Lösung von 9.3 g Kaliumpermanganat auf der Schüttelmaschine oxydiert; die Reaktion erforderte 96 Std. Außer 9 g unverändertem Dibromid wurden keine neutralen Produkte erhalten; von Säuren wurde nur Benzoesäure (Schmelzpunkt, Mischprobe, Analyse des Silber-Salzes) isoliert.

0.0862 g Silbersalz: 0.0406 g Ag. — Ber. Ag 47.12. Gef. Ag 47.10.

V. Flüssiges Dibromid III.

Dieses Dibromid entsteht in kleiner Menge bei der Darstellung des Tribromids (siehe oben). Das Produkt der Reaktion wird mit Ligroin übergossen, wobei das Tribromid ungelöst bleibt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird das Ligroin im Vakuum abdestilliert. Man erhält so ein schweres, gelbliches Öl, das selbst unter nur 50 mm Druck nicht unzersetzt destillierbar ist.

0.1365 g Sbst.: 0.2623 g CO₂, 0.0477 g H₂O, 0.0592 g Br.

C₁₆H₁₂Br₂. Ber. C 52.76, H 3.32, Br 43.92. Gef. C 52.41, H 3.91, Br 43.37.

In kleinen Mengen entsteht dieses Dibromid auch unter anderen Bedingungen, oft mit dem Monobrom-oxyd vermischt.

Leningrad (Petersburg), 24. Juni 1926.

304. Julius v. Braun und Wilhelm Münch: α -Oxyde aus Aldehyden und Carbonsäuren (III. Mitteilung).

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

(Eingegangen am 3. August 1926.)

Bei der Fortführung der in II. Mitteilung¹⁾ beschriebenen Versuche, durch die wir an je einem Beispiel aus der höheren aliphatischen, der fettaromatischen und der cyclischen Reihe zeigen konnten, daß der thermische Zerfall der Choline von der allgemeinen Formel $R \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$, die man in durchsichtiger Weise aus Carbonsäuren $R \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ gewinnen kann, einen bequemen Weg zur Darstellung der Oxyde $R \cdot CH-CH_2-O$ bietet,

waren wir bestrebt, drei ganz verschiedene Fragen zu beantworten: 1. die Frage, ob bei cyclischen Verbindungen die in Gegenwart eines 6-Ringes glatt verlaufenden Umsetzungen sich auch beim Vorhandensein eines 5-Ringes reproduzieren lassen, 2. die Frage, ob in der Reihe der fettaromatischen Oxyde zwei zueinander homologe Glieder eine ähnliche Verschiedenheit im Geruch zeigen, wie dies von dem einen von uns früher²⁾ für die fettaromatischen Alkohole und Aldehyde festgestellt worden war, und 3. die Frage, in welcher Weise bei den von Dicarbonsäuren $CO_2H \cdot CH_2-R-CH_2 \cdot CO_2H$ sich ableitenden Cholin $[OH \cdot N(CH_3)_3]CH(CH_2 \cdot OH)-R-CH(CH_2 \cdot OH)[N(CH_3)_3 \cdot OH]$ der thermische Zerfall sich abspielt.

Die erste Frage konnte sehr einfach durch die Synthese des Cholins $[CH_2]_4 > CH \cdot CH(CH_2 \cdot OH)[N(CH_3)_3 \cdot OH]$ aus der Cyclopentyl-essigsäure, $[CH_2]_4 > CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, beantwortet werden: es ergab sich sehr überraschenderweise, daß die α -Oxyd-Bildung zwar stattfindet, aber in weit

¹⁾ B. 56, 2178 [1923].

²⁾ B. 44, 2868 [1911], 45, 384 [1912].