

2. $\text{Cs}_2[\text{ReBr}_5 \cdot \text{OH}]$. Darstellung analog wie Verb. I 2. Rote Kryställchen.

Ber. Br an Re 27.64, Br an Cs 18.42. Gef. Br an Re 27.44, Br an Cs 18.36.

3. $\text{Rb}_2[\text{ReBr}_6]$. Darstellung analog wie Verb. II 1. Dunkelrote Kryställchen.

Ber. Br an Re 38.20, Br an Rb 19.10. Gef. Br an Re 38.08, Br an Rb 19.21.

4. $\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$. Darstellung analog wie Verb. II 1. Rotviolette Kryställchen.

Ber. Br an Re 42.97, Br an K 21.48. Gef. Br an Re 43.02, Br an K 21.51.

III. Jodo-Salze.

1. $\text{Cs}_2[\text{ReJ}_6]$. Darstellung analog I 1. Schwarze, metallglänzende Kryställchen.

Ber. J an Re 41.92, J an Cs 20.96. Gef. J an Re 41.67, J an Cs 21.31.

2. $\text{K}_2[\text{ReJ}_6]$. Darstellung analog I 1. Aussehen wie III 1.

Ber. J an Re 49.48, J an K 24.74. Gef. J an Re 49.13, 49.48, J an K 24.65, 24.67.

3. $\text{Na}_2[\text{ReJ}_6]$. Darstellung analog wie I 1. Schwarze, metallglänzende Kryställchen.

Ber. J an Re 51.08, J an Na 25.54. Gef. J an Re 50.78, J an Na 25.40.

174. Julius v. Braun und Gerhard Irmisch: Darstellung von Bromiden aus Aminen mit Phosphortrichlorid und Brom.

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

(Eingegangen am 4. April.)

Einer der beim Abbau der Naphthensäuren von dem einen von uns eingeschlagenen Wege hat die Umformung einer Säure $\text{R.CO}_2\text{H}$ in das Amin R.NH_2 und weiterhin in das Bromid R.Br zur Grundlage. Der an zweiter Stelle genannte Übergang läßt sich in sehr befriedigender Weise bewerkstelligen, wenn man nach der seit bald 30 Jahren bekannten Methode des einen von uns²⁾ die Benzoylverbindung des Amins mit Phosphorpentabromid destilliert, bietet aber bei Verarbeitung größerer Mengen eine Schattenseite: der Preis des Pentabromids ist außerordentlich hoch. Wir legten uns unter diesen Umständen die Frage vor, ob sich die Reaktion nicht in wohlfeilerer Weise durchführen ließe, und beschlossen, statt des PBr_5 das äquimolekulare Gemisch von Phosphortrichlorid und Brom auf sein Verhalten gegen Benzoylverbindungen organischer Amine zu prüfen.

Die Frage, was sich alles beim Zusammenbringen von Brom und PCl_3 bildet, ist noch nicht restlos geklärt; die alte Auffassung, als fände ein glatter Zusammentritt der Komponenten zu PCl_3Br_2 statt, scheint im Sinne der neueren Untersuchungen, insbesondere von Miłobedzki und Krakowiecki³⁾ sicher nicht zuzutreffen, denn die beiden Autoren konnten zeigen, daß die erste Wechselwirkung zwischen PCl_3 und Brom in einer Substitution ($\text{PCl}_3 + \text{Br}_2 = \text{PCl}_2\text{Br} + \text{ClBr}$) besteht, und daß die weiteren Reaktionen auf einer Anlagerung von Halogen (Cl_2 , ClBr und Br_2) an PCl_3 und PCl_2Br

¹⁾ vergl. A. 490, 100 [1931].

²⁾ B. 37, 3210 [1904].

³⁾ C. 1930, I 3418.

beruhen, wobei mehrere, Chlor und Brom enthaltende Derivate des 5-wertigen Phosphors sich bilden. Wenn in einem solchen Gemisch die Zahl derjenigen Moleküle, die mehr als 1 Atom Br an Phosphor gebunden enthalten, eine genügend große war, so war z. B. nach der Gleichung: $R.NH.CO.C_6H_5 + PCl_3Br_3 \rightarrow R.NH.C(Br)_2C_6H_5 + POCl_2Br \rightarrow R.Br + BrH + NC.C_6H_5 + POCl_2Br$ mit einer genügend ergiebigen Bildung eines Bromids aus einem Amin zu rechnen, da nach früheren Beobachtungen PBr_5 sehr viel energischer sich mit einem Amid zu $POBr_3$ als PCl_5 zu $POCl_3$ umsetzt.

Wir haben, von dieser Überlegung ausgehend, und ohne zu versuchen, die von anderer Seite (vergl. oben) begonnenen Untersuchungen über die tatsächliche Zusammensetzung der $PCl_3 + Br_2$ -Mischungen unsererseits experimentell anzugreifen, an einer Reihe von Beispielen die Amid-Spaltung untersucht und sind zu außerordentlich befriedigenden Ergebnissen gekommen: die Ausbeute an Bromverbindungen, die von kleinen Mengen entstandenen (aus Cl-reicherem Phosphorhalogeniden gebildeten) Chlorverbindungen leicht abgetrennt werden können, beträgt über 50% d. Th.; sie ist also nur um 10—15% geringer als bei Anwendung des teuren Phosphorpentabromids, und die Methode dürfte überall da, wo das basische Material in größeren Mengen zur Verfügung steht (wie dies z. B. bei Aminen aus Naphthensäuren der Fall ist) in sehr zweckmäßiger Weise Anwendung finden. Sie soll in folgendem am Beispiel eines höhermolekularen Fettamins (des Heptadecylamins), eines Diamins (des Tetramethylendiamins), eines sekundären cyclischen Imins (des Piperidins) und eines höhermolekularen Naphthenamins kurz geschildert werden.

n-Heptadecylamin, $n-C_{17}H_{35} \cdot NH_2$.

Das Heptadecylamin stellen wir mit einer Ausbeute von über 90% aus der Stearinsäure mit Hilfe von Stickstoffwasserstoffsäure dar⁴⁾. Vermischt man seine Benzoylverbindung mit 1 Mol. PBr_5 , verschmilzt vorsichtig über einem kleinen Flämmchen zu einer homogenen Masse und läßt erkalten, so erstarrt der Kolben-Inhalt zu einem, im wesentlichen aus dem Amidbromid-Produkt bestehenden, festen Kuchen. Man evakuiert mit der Wasserstrahl-Pumpe und destilliert, wobei sich alles unter Hinterlassung eines nicht sehr bedeutenden, schwarzen Rückstandes zwischen 85° und 200° als gelbliches Öl verflüchtigt, dessen letzte Tropfen im Kühler erstarrten. Man behandelt mit Wasser, äthert aus, wäscht mit Soda und fraktioniert, wobei unterhalb von 100° Benzonitril und bei 193—200° das in der Vorlage schnell erstarrende, bei 32° schmelzende Heptadecylbromid übergeht. Ausbeute 73% d. Th.

0.1650 g Sbst.: 0.3863 g CO_2 , 0.1611 g H_2O .

$C_{17}H_{35}Br$. Ber. C 63.95. H 10.97. Gef. C 63.85. H 10.92.

Zwecks Umsetzung mit PCl_3 und Brom verfahren wir hier und in den nachfolgend beschriebenen Fällen so, daß zu PCl_3 1 Mol. Br_2 langsam zugegeben wurde, wobei die bekannte Bildung von 2 Schichten erfolgte. Dann wurde unter Eiskühlung geschüttelt, bis ein dünner Krystallbrei entstanden war, die Benzoylverbindung zugefügt, die Masse über einem kleinen Flämmchen zusammengeschmolzen (wobei sie homogen wurde) und erkalten gelassen, wobei sie wieder zu einem gelben Krystallbrei (vermutlich Amid-

⁴⁾ vergl. die Ausführung der Reaktion, A. 490, 126 [1930].

bromid, vermengt mit etwas Amidchlorid) erstarrte. Nach dem Evakuieren trat der gleiche Verlauf der Destillation wie oben ein, und nur beim Fraktionieren des oberhalb von 100° siedenden Teiles zeigte sich, daß das Sieden — wohl dank der Gegenwart von etwas Heptadecylchlorid — etwa 10° früher begann. Nach Entfernung des Vorlaufs wurde das Bromid mit den oben beschriebenen Eigenschaften erhalten. Ausbeute 60%.

1.4-Tetramethylendiamin, $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{NH}_2$.

Dibenzoyl-putrescin gibt, wenn es dem Gemisch von PCl_3 und Br_2 bei 0° zugefügt wird, eine Erwärmung, die Masse verwandelt sich erst in einen dünnen Brei und erstarrt alsbald zu einer gelben Krystallmasse. Man evakuiert, destilliert, bis sich tiefergehende Zersetzung-Erscheinungen zu zeigen beginnen und Dämpfe auftreten, behandelt das Destillat mit Wasser, verseift mit BrH und erhält ein Öl, von dem nur ein kleiner, leicht abtrennbarer Teil (Dichlor-butan) unterhalb von 80° (15 mm) übergeht. Der Rest destilliert bei $80-82^{\circ}$ und stellt reines 1.4-Dibrom-butan dar. Die Ausbeute bei mehreren Versuchen, die wir mit $80-100$ g Dibenzoylverbindung ausführten, betrug im Durchschnitt 53%, während sich mit PBr_5 ⁵⁾ 70% erreichen lassen.

Piperidin, $\text{C}_5\text{H}_{10} > \text{NH}$.

N-Benzoyl-piperidin und die wie oben bereitete Mischung von PCl_3 und Br_2 erwärmen sich und geben eine homogene, dunkle Flüssigkeit, die aber nicht erstarrt. Nach dem Überdestillieren im Vakuum, Behandeln mit Wasser und Verseifen resultierten nach einem kleinen Vorlauf etwas weniger als 50% einer unter 12 mm bei $98-100^{\circ}$ siedenden, farblosen Flüssigkeit, die sich als reines 1.5-Dibrom-pentan erwies ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$. Ber. C 26.08, H 4.34. Gef. C 25.64, H 4.29).

Bicyclisches Naphthenamin mit 14 bzw. 15 C-Atomen.

Ein von der Bearbeitung höherer kalifornischer Naphthensäuren uns zur Verfügung stehendes bicyclisches Amin, dessen Zusammensetzung Werte ergab, die für ein Gemisch von $\text{C}_{14}\text{H}_{25} \cdot \text{NH}_2$ und $\text{C}_{15}\text{H}_{27} \cdot \text{NH}_2$ sprachen, wurde benzoyliert (Sdp. der dicköligen Benzoylverbindung $210-230^{\circ}$, 1 mm) und zu $\text{PCl}_3 + \text{Br}_2$ gegeben, wobei wie im vorhergehenden Beispiel unter Erwärmung eine braune, beim Stchen in der Kälte nicht erstarrnde Flüssigkeit resultierte. Beim Destillieren unter 1 mm verflüchtigte sich unter allmählichem Steigen der Temperatur bis gegen 200° ein dunkles Öl, das nach dem Behandeln mit Wasser und 3-stdg. Erhitzen mit HBr im Rohr auf 130° in Äther aufgenommen, mit Soda gewaschen und im Hochvakuum destilliert wurde. Es ging unter 0.1 mm bei $110-140^{\circ}$ über und besaß die erwartete, zwischen $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{Br}$ und $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{Br}$ liegende Zusammensetzung.

0.1328 g Sbst.: 0.3027 g CO_2 , 0.1138 g H_2O . — 0.1884 g Sbst.: 0.1240 g AgBr .
 $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{Br}$. Ber. C 61.53, H 9.15, Br 29.30.

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{Br}$. Ber. C 62.71, H 9.40, Br 27.87. Gef. C 62.16, H 9.58, Br 28.81.

Die Ausbeute betrug 52% d. Th.

⁵⁾ J. v. Braun u. G. Lemke, B. 55, 3526 [1922].