

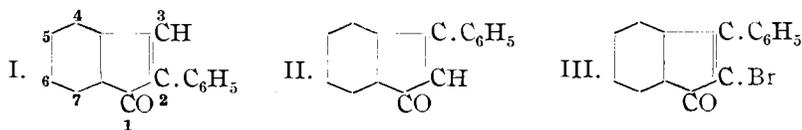
8. Ernst Bergmann und Werner Schreiber: Eine eigenartige Bromierungs-Reaktion.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. November 1932.)

Für synthetische Versuche beabsichtigten wir das 2-Phenyl-indon (I) und das 3-Phenyl-indon (II) darzustellen, und zwar in bewährter Weise so, daß wir 2- und 3-Phenyl-inden mit Natriumäthylat und Amylnitrit in die Isonitrosoverbindungen überführten und diese mit Eisessig-Bromwasserstoff und etwas Kupferoxyd¹⁾ spalteten. Überraschenderweise entstand in beiden Fällen bei der sauren Hydrolyse eine bromhaltige Verbindung. Im Fall des 3-Phenyl-indens wurde sie durch Analyse und Mischprobe als 3-Phenyl-2-brom-indon (III) identifiziert. Aus 2-Phenyl-inden entstand eine dazu isomere Bromverbindung, deren Struktur wir nicht aufgeklärt haben. An sich ist möglich, daß sich 2-Phenyl-3-brom-indon gebildet hat — nach den Erfahrungen aber, die Bergmann und Christiani²⁾ bei der Bromierung von Fulvenen³⁾ gemacht haben, kommt auch die Formulierung als 2-Phenyl-6-brom-indon in Betracht.

Wir haben versucht, die Verbindung auf eindeutigem Wege zu synthetisieren, und zwar durch Ringschluß aus α -Phenyl- β -brom-zimtsäure-methylester, $C_6H_5.C(Br).C(C_6H_5).COOCH_3$. Entgegen den Angaben von Müller⁴⁾ konnten wir diese Verbindung jedoch nicht isolieren; bei der Einwirkung von alkoholischer Lauge (1 Mol.) auf α -Phenyl-zimtsäure-ester-dibromid wurde stets nur α -Phenyl-zimtsäure-ester zurückgewonnen, wobei die Lösung saure Reaktion annahm (Bildung von unterbromiger Säure!) — eine Umsetzung, die unter Verwendung eines Überschusses von Lauge bereits Müller beobachtet hat.



Bezüglich des Mechanismus der eigenartigen Bromierungs-Reaktion ist folgendes zu sagen: Wenn man gepulvertes Kupferoxyd mit einem Gemisch von Eisessig und konz. wäßriger Bromwasserstoffsäure übergießt und die unter Erwärmung gebildete undurchsichtige violette Masse 1 Stde. am Wasserbade erhitzt und dann in Wasser gießt, so fällt in quantitativer Ausbeute reines Kupferbromür aus. Das bei dieser Elementarreaktion verfügbar werdende Brom vermag offenbar die beiden gesuchten Phenyl-indone (I, II) zu substituieren. Da Phenyl-benzyl-indon unter den gleichen Versuchs-Bedingungen nicht bromiert wird, ist die 3-Stellung des Halogens wahrscheinlicher.

¹⁾ Thiele u. Ruggli, A. **393**, 61, u. zw. 79 [1912]; Bergmann u. Weiß, A. **480**, 71 [1930]. ²⁾ B. **63**, 2559 [1930]; vergl. Bergmann, B. **64**, 1481 [1931].

³⁾ Der von Bergmann und Christiani²⁾ beobachteten Reaktions-Trägheit der Fulven-Doppelbindung gegen Halogen entspricht die der Fulven-ketone gegen Phosphor-pentachlorid. Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 218 [1928]; Bergmann u. Bondi, B. **63**, 1161 [1930]; Clarke, Journ. chem. Soc. London **97**, 890 [1910]; Moureu, Dufraisse u. Badoche, Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 1381 [1928].

⁴⁾ B. **26**, 659 [1893].

Beschreibung der Versuche.

3-Phenyl-indon-oxim.

Zu einer Lösung von 16 g 3-Phenyl-inden⁵⁾ und 38 ccm Amylnitrit in 30 ccm Alkohol wurde eine solche von 18 g Natrium in 300 ccm Alkohol zugefügt. Nach 12-stdg. Stehen wurde in Wasser eingegossen, mit Kochsalz gesättigt, ausgeäthert und wie üblich aufgearbeitet. Der schmierige Rückstand wurde mit Methylalkohol angerieben und zunächst aus Methylalkohol, dann aus Benzin umkrystallisiert. Feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 143—144⁰. Ausbeute: 10.5 g⁶⁾.

$C_{15}H_{11}ON$. Ber. C 81.4, H 5.0. Gef. C 81.2, H 5.3.

3-Phenyl-2-brom-indon (III): Ein inniges Gemisch von 7.2 g des vorstehend beschriebenen Oxims und 1.8 g Kupferoxyd wurde mit 360 ccm Eisessig und 80 ccm konz. Eisessig-Bromwasserstoff 4 Stdn. stehen gelassen und dann noch 4 Stdn. gekocht, wobei die zunächst rotbraune Färbung nach grün umschlug⁷⁾. Eingießen in Wasser, Ausäthern, Entsäuern, Trocknen und Abdampfen lieferte einen gelben Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Gelbe Blättchen vom Schmp. 112⁰, die durch Analyse und Mischprobe mit einem nach R. Weiß und S. Luft⁸⁾ dargestellten Präparat als 3-Phenyl-2-brom-indon identifiziert wurden.

$C_{15}H_9OBr$. Ber. C 63.2, H 3.2. Gef. C 62.4, H 3.0.

2-Phenyl-indon-oxim.

2.7 g 2-Phenyl-inden⁹⁾ wurden in gelinder Wärme in 300 ccm Alkohol aufgelöst, 7.6 ccm Amylnitrit und 3.6 g Natrium in 70 ccm Alkohol zugesetzt und 12 Stdn. stehen gelassen. Dann wurde der Alkohol zur Hälfte abdestilliert, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und wie oben aufgearbeitet. Aus Benzin-Benzol (1:2) prächtige, goldglänzende Nadeln, die bei 178—180⁰ zu einem dunkelroten Öl schmolzen. Ausbeute: 1.5 g.

$C_{15}H_{11}ON$. Ber. C 81.4, H 5.0. Gef. C 81.4, H 5.2.

2-Phenyl-(3)-brom-indon: 1.5 g Oxim, 1 g Kupferoxyd, 100 ccm Eisessig, 25 ccm Eisessig-Bromwasserstoff. Ansatz, Verlauf und Aufarbeitung wie oben. Das sirupöse Reaktionsprodukt, das sich durch seine charakteristische olivgrüne Schwefelsäure-Reaktion als ein Indon erwies, wurde nach einer Destillation im Vakuum krystallin. Aus Petroläther goldgelbe Krystalle, die bei 73—74⁰ zu einer roten Flüssigkeit schmolzen. Die Ausbeute war mäßig.

$C_{15}H_9OBr$. Ber. C 63.2, H 3.2. Gef. C 63.5, H 3.1.

Bromierung von α -Phenyl-zimtsäure-methylester.

α -Phenyl-zimtsäure¹⁰⁾: 115 g phenyl-essigsäures Natrium, 240 ccm Acetanhydrid und 70 ccm Benzaldehyd werden 8 Stdn. auf 160⁰ erhitzt; dann setzt man Wasser zu, das in heftiger Reaktion das Anhydrid zerstört, und bringt die ganze Masse

⁵⁾ J. v. Braun, B. 50, 1659 [1917] (Sdp.₂₀ 184—189⁰).

⁶⁾ Das Semicarbazon des wahren 3-Phenyl-indons haben Kohler, Heritage u. Burnley (Amer. chem. Journ. 44, 73 [1910]) aus 3-Phenyl-2-brom-hydrindon-(1) und Semicarbazid dargestellt.

⁷⁾ Rotbraun ist die halochrome Farbe des Oxims, grün die des Indons.

⁸⁾ Monatsh. Chem. 48, 337 [1927]. ⁹⁾ J. v. Braun u. Manz, B. 62, 1059 [1929].

¹⁰⁾ Ogliastro, Gazz. chim. Ital. 8, 429 [1878]; Müller, B. 26, 659 [1893].

in heißer 80-proz. Essigsäure in Lösung. Beim Erkalten krystallisieren 105 g α -Phenylzimtsäure aus, die mit der 10-fachen Menge Methanol und mit Chlorwasserstoffgas in der Siedehitze (6 Stdn.) sich glatt verestern lassen. Aus Methylalkohol zu Drusen vereinigte Nadeln, Schmp. 75°.

25 g Ester in 100 ccm Chloroform werden zu einer angewärmten Lösung von 5,1 ccm Brom in 50 ccm Chloroform zufließen gelassen. Beim Stehen über Nacht scheidet sich eine Substanz (2,8 g) in blitzenden Krystallen aus, die aus Toluol prismatische, bei 246° unt. Zers. und Braunfärbung schmelzende Stäbe bildet. In ihnen liegt ein Diastereomeres des von Müller beschriebenen Dibromids vor. Daß das Brom nicht etwa im Kern substituierend gewirkt hat, ergibt sich aus der Beobachtung, daß eine warme amyalkoholische Lösung der Substanz auf Zusatz von alkohol. Kalilauge momentan Kaliumbromid ausscheidet.

$C_{16}H_{14}O_2Br_2$. Ber. C 48,2, H 3,5. Gef. C 48,8, 48,8, H 3,7, 3,7.

Beim Eindunsten der chloroformischen Mutterlauge hinterbleibt ein etwas schmieriger Rückstand, der mit Petroläther angerieben und abgesaugt wird. Ausbeute: 26 g. Dem Schmelzpunkt 110° nach stellt er das schon bekannte Dibromid des α -Phenylzimtsäure-methylesters dar. Wird die gelbe Lösung von 30 g dieser Substanz in Alkohol mit 3 g Natronlauge in Alkohol versetzt, so entfärbt sie sich. Über Nacht krystallisiert aus der sauren Flüssigkeit Natriumbromid aus. Nach dem Filtrieren und Eindunsten erhält man ein festes Produkt, das aus Petroläther oder Methylalkohol umkrystallisiert werden kann und nach dem Schmp. (77°), der Mischprobe, der Krystallform (Nadeln) und der Analyse α -Phenylzimtsäure-methylester ist.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80,7, H 5,9. Gef. C 80,5, H 6,3.

9. Ernst Bergmann, Hellmut Hoffmann und Dietrich Winter: Beobachtungen auf dem Gebiet des Fluorens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. November 1932.)

I. Für Dipolmessungen beabsichtigten wir einige symmetrisch disubstituierte Dibiphenylenäthene (I) herzustellen. Von Schmidt und Wegner¹⁾ war bereits die 2,2'-Dibrom-Verbindung (R = Br) dargestellt worden; doch kam sie wegen ihrer schwierigen Zugänglichkeit für unsere Zwecke nicht in Betracht. Wir haben die 2,2'-Dinitro-Verbindung eingehender studiert: Aus 2-Nitrofluorenon entsteht unter bestimmten Bedingungen sehr glatt das 2-Nitrofluorenonchlorid (II, R = NO₂), das sich allerdings mit den üblichen Mitteln (Kupferbronze in siedendem Xylol²⁾, Natriumjodid in siedendem Aceton³⁾) nicht zum gesuchten 2,2'-Dinitrodibiphenylenäthen (I, R = NO₂) enthalogenieren ließ. Eine sehr eigenartige Reaktion führte uns leicht zum Ziel: Wir hatten gelegentlich festgestellt, daß die Einwirkung von Thioessigsäure auf Fluorenonchlorid nicht wie beim Benzophenonchlorid⁴⁾ zum entsprechenden Thioketon, sondern zum 9,9'-Dichlor-dibiphenylenäthan (III, R = H) führt. Als wir diese reduzierende Wirkung

¹⁾ A. 387, 147 [1912]. ²⁾ Darstellung des Dibiphenylenäthens nach Schmidt u. Wagner, B. 43, 1796 [1910].

³⁾ Darstellung des Tetraphenyläthylens nach Finkelstein, B. 43, 1528 [1910].

⁴⁾ Schönberg, Schütz u. Nickel, B. 61, 1375 [1928].