

Oxydation mit Sauerstoff.

Durch etwa $\frac{1}{2}$ g des frisch bereiteten Esters wurde während 22 Stdn. ein feinperliger Strom von Sauerstoff geschickt, der vorher eine mit konz. Schwefelsäure beschickte Intensiv-waschflasche, hierauf ein langes Ätzkaliorhr passiert hatte. Danach besaß das Oxydationsprodukt nicht mehr den stechenden Geruch des Ausgangskörpers, sondern pfefferminz-artigen von Diäthylsulfid.

19.1 mg Sbst.: 24.6 mg CO₂, 12.3 mg H₂O.

OS(OC₂H₅)₂. Ber. C 34.78, H 7.24. Gef. C 35.13, H 7.21.

O₂S(OC₂H₅)₂. Ber. C 31.17, H 6.49.

202. Adolf Müller: 1.5-Dibrom-*n*-pentan.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 11. April 1935.)

Nach John D. A. Johnson¹⁾ enthält 1.5-Dibrom-*n*-pentan, dargestellt aus *N*-Benzoyl-piperidin und Phosphorpentabromid und gereinigt nach J. v. Braun²⁾, noch soviel Benzonitril, daß es von Magnesium in trockenem Äther beinahe nicht angegriffen wird. Für ein solches Präparat fand Johnson $d_4^{20} = 1.604$ (etwa), $n_D^{20} = 1.5160$. Daher schüttelt er die Ligroin-Lösung des destillierten Gemisches von Dibrom-pentan und Benzonitril wiederholt mit konz. Schwefelsäure nach Clarke³⁾, um das Benzonitril zu entfernen.

Ich fand für 1.5-Dibrom-*n*-pentan, welches genau nach den Angaben von v. Braun und Steindorff⁴⁾ (mit gewöhnlicher Sorgfalt und ohne jede weitere Reinigung) hergestellt wurde, folgende Konstanten: $d_4^{20,0}(\text{vak.}) = 1.6974$, $n_D^{20,0} = 1.5132$; M_D gef. 40.73, ber. 40.82 (Johnson fand für reines 1.5-Dibrom-*n*-pentan $d_4^{20}(\text{vak.}) = 1.6995$, $n_D^{20} = 1.5136$; daraus folgt $M_D = 40.70$). Dieses Dibrom-pentan reagiert, ebenso wie das aus Pentamethylenglykol bereitete (s. unten), leicht mit Magnesium in trockenem Äther.

Die Verschiedenheit dieser Ergebnisse kann wie folgt erklärt werden: Nach Johnson, sowie nach der Vorschrift der „Organic Syntheses“²⁾ wird das Gemisch von Dibrom-pentan und Benzonitril, nach Abtrennung von der Phosphorsäure, mit 40-proz. Bromwasserstoffsäure behandelt, während v. Braun und Steindorff das Gemenge von Dibrom-pentan, Benzonitril, Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure unter Rückfluß kochen. Die vollständige Verseifung des Benzonitrils bei dieser Arbeitsweise ist wohl auf die Erhöhung des Siedepunktes des Gemisches durch die Phosphorsäure und wahrscheinlich auch auf die verseifende Wirkung der Phosphorsäure⁵⁾ selbst zurückzuführen.

Zur Darstellung des Dibrom-pentans aus Pentamethylenglykol (dieses aus Glutarsäure-diäthylester mit Natrium und Alkohol⁶⁾ oder mit Nickel-Chrom-Oxyd und Wasserstoff bei hohem Druck⁷⁾) eignet sich sehr gut dasselbe Verfahren, welches für Trimethylenbromid⁸⁾ und Tetramethylenbromid⁹⁾ empfohlen wurde. Hierzu sei bemerkt, daß beim Waschen des Dibrom-pentans mit kalter konz. Schwefelsäure die Trennung der Schichten durch Zusatz von wenig thiophen-freiem Benzol sehr beschleunigt werden kann. Auf diese Weise bereitetes 1.5-Dibrom-*n*-pentan zeigte $n_D^{20,0} = 1.5134$.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **1933**, 1531.

²⁾ J. v. Braun, B. **37**, 3211 [1904], **38**, 2338 [1905]; „Organic Syntheses“ Adams, Bd. IX, 70.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **103**, 1703 [1913]. ⁴⁾ B. **38**, 2339 [1905].

⁵⁾ vergl. Dehn u. Jackson, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4284 [1933].

⁶⁾ A. Müller u. E. Röhlz, Monatsh. Chem. **50**, 105 [1928].

⁷⁾ Wojcik u. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4939 [1933].

⁸⁾ „Organic Syntheses“, Gilman, Coll. vol., 28 [1932].

⁹⁾ Goldsworthy, Journ. chem. Soc. London **1931**, 484.