

unter Kühlung und Umrühren tropfenweise mit Brom in Methanol versetzt. Es fiel ein farbloser, krystallinischer Stoff, unter momentaner Entfärbung des Broms, aus. Ausb. 85% d. Th. Kongosauer reagierende, in Wasser leicht-lösliche Nadeln. Schmp. 203—204° (Zers.).

192.0 mg Sbst.: 6.2 ccm 0.0995-n. NaOH (Phenolphthalein).

$C_7H_{11}O_2NBr_2$. Ber. Äquiv.-Gew. 300.9. Gef. Äquiv.-Gew. 311.2.

Beim Umkrystallisieren aus Methanol-Äthanol wurde Bromwasserstoff abgespalten.

Bromiertes Enolbetain: Das bei der Bromierung erhaltene Bromid wurde in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit verd. Natronlauge neutralisiert und in Vakuumexsiccator zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde 2-mal aus Methanol-Äthanol umkrystallisiert. Ausb. 82% d. Th. Schmp. 229—231° (Zers.).

5.057 mg Sbst.: 7.045 mg CO_2 , 2.04 mg H_2O . — 7.301 mg Sbst.: 0.405 ccm N_2 (21.5°, 768 mm). — 7.504 mg Sbst.: 6.455 mg AgBr (Mikro-Carius).

$C_7H_{10}O_2NBr$. Ber. C 38.18, H 4.58, N 6.37, Br 36.32.

Gef. „ 37.99, „ 4.51, „ 6.50, „ 36.60.

Jodierung des Enolbetains: 136.0 mg der Molekülverbindung $(C_7H_{11}O_2N)_4NaJ$ wurden in wässr. Lösung, in Gegenwart eines Überschusses an Natriumbicarbonat, mit 0.1-n. Jod titriert, wobei 14.83 ccm verbraucht wurden. Ein Äquivalent Enolbetain verbrauchte also 1.944 Äquivalente Jod. Bei Ausführung der Reaktion in größerem Maßstab konnte das jodierte Enolbetain, nach Entfernen der anorganischen Stoffe, isoliert werden. Es wurde aus Wasser-Äthanol umkrystallisiert. Ausb. 43% d. Th. Schneeweiße, glänzende, dünne, in Wasser lösliche, in Äthanol, Äther und Benzol unlösliche Tafeln. Sie reagierten vollkommen neutral und gaben mit Silbernitrat keinen Niederschlag. In Methanol-Lösung erhielt man mit Ferrichlorid eine braune Farbe, die bei Zusatz von Wasser wieder verschwand. Schmp. 213—214° (Zers.).

6.240 mg Sbst.: 7.215 mg CO_2 , 2.020 mg H_2O . — 8.497 mg Sbst.: 0.387 ccm N_2 (21°, 751 mm). — 4.876 mg Sbst.: 10.45 ccm 0.01048-n. $Na_2S_2O_3$ (nach Leipert).

$C_7H_{10}O_2NJ$. Ber. C 31.46, H 3.78, N 5.25, J 47.53.

Gef. „ 31.53, „ 3.62, „ 5.23, „ 47.51.

278. Julius v. Braun und Adolf v. Friedrich-Liebenberg: Höhere ω, ω' -Dihalogenverbindungen, II. Mittel.: 1.12-Dibromdodekan aus Adipinsäure.

[Aus d. Laborat. von J. v. Braun, Heidelberg.]

(Eingegangen am 21. Juni 1937.)

Wie kürzlich¹⁾ mitgeteilt wurde, kann ein Dibromid $Br(CH_2)_nBr$ durch halbseitige Oxarylierung $[Br(CH_2)_n \cdot O \cdot C_6H_5]$, Na-Behandlung $[C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_{2n} \cdot O \cdot C_6H_5]$, katalytische Hydrierung $[C_6H_{11} \cdot O \cdot (CH_2)_{2n} \cdot O \cdot C_6H_{11}]$ und Behandlung mit rauchender HBr in ein Dibromid $Br[CH_2]_{2n}Br$ mit doppelt so langer Kohlenstoffkette übergeführt werden. Bei der Bedeutung, welche diesem Weg für die synthetische Gewinnung recht hochmolekularer ω, ω' -Dihalogenverbindungen zukommen dürfte, haben wir uns bemüht,

¹⁾ B. 70, 973 [1937].

seine einzelnen Etappen möglichst zu verbessern und wählten dazu als Versuchsobjekt das aus Hexamethylenglykol OH $(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ herstellbare 1.6-Dibrom-hexan $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$: seine Umformung in das 1.12-Dibrom-dodekan $[\text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{Br}]$ bedeutet, da das Glykol aus Adipinsäure durch Reduktion herstellbar ist, in letzter Linie die Umformung der Adipinsäure in das Dibromid des Dodekans. — Bei unseren vergleichenden Versuchen stellten wir folgendes fest.

Bei der Oxarylierung erhält man stets neben zurückgewonnenem Dibromid und der Bromphenoxy-Verbindung $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ das 1.6-Diphenoxy-hexan $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, dessen Menge erst bei großem Überschuß von $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$ gegenüber $\text{NaO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (5 Mol : 1 Mol) verschwindend gering wird. Die Ausnützung des Dibromids verlangt dann aber eine vielmalige Wiederholung der Operation. Bequemer erweist es sich, das Verhältnis 1.5 Mol : 1 Mol zu wählen, bei dem zwar die Menge des gebildeten Diphenyläthers annähernd 10% beträgt, bei dem man aber die Menge des Bromäthers auf 85% bringen kann, wenn man die Umsetzung 4-mal wiederholt und dabei unter folgenden von uns ermittelten, das Arbeiten sehr erleichternden Bedingungen arbeitet:

1) Nach der Umsetzung mit $\text{NaO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ in Alkohol, die schnell verläuft, kühlt man ab und saugt das Gemisch von NaBr und $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus dem durch Waschen mit Wasser der Diäther leicht rein zu fassen ist, ab. Man destilliert aus dem Filtrat den Äthylalkohol ab und, statt Wasser zuzugeben, das Gemisch von $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$ und $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ auszuäthern, zu trocknen und zu fraktionieren, destilliert man — ohne Rücksicht auf die noch vorhandene kleine Menge NaBr und $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ — direkt und trennt das Gemisch von $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$ und $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, dem nur noch wenig Diäther anhaftet, durch einmaliges Fraktionieren. Das Dibromid wird noch dreimal in den Prozeß zurückgeführt und so die Ausbeute an Bromäther auf nahezu 85% gebracht.

2) Das nach der Umsetzung des Bromäthers mit Na resultierende Diphenoxy-dodekan $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_{12}\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, dem noch etwas Diphenoxy-hexan beigemischt ist, wird nicht durch Destillation isoliert, sondern nur durch Waschen mit etwas Alkohol von anderen Produkten der Na-Einwirkung, dagegen nicht vom Diphenoxy-hexan getrennt, was bequemer und für die Hydrierung (vergl. den Versuchsteil) vorteilhafter ist. Erst nach der Hydrierung trennt man das flüssige $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_{12}\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$ vom gleichfalls flüssigen $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$ durch einmalige Destillation.

3) Sehr wesentlich ist, daß der Dicyclohexyläther der Dodekanreihe schon beim Kochen mit 48-proz. HBr im offenen Gefäß gespalten werden kann. Der Betrag der Spaltung ist zwar begrenzt (er beträgt nur 60% des Betrages der Spaltung beim Dicyclohexyl-hexamethylenäther²⁾, da aber der ungespaltene Teil leicht gefaßt und von neuem zur Spaltung angesetzt werden kann, so ist die Möglichkeit einer mehrmaligen Wiederholung der Spaltung gegeben, und der Prozeß ist im ganzen bei Verarbeitung größerer Mengen viel bequemer als das Erhitzen in Bombenröhren mit rauchender HBr.

²⁾ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_{12}\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ist, wie wir erinnern möchten, unendlich viel widerstandsfähiger gegen HBr als $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (J. v. Braun, B. 42, 4541 [1909]).

Wir glauben, daß diese in der C_6 - und C_{12} -Reihe gesammelten Erfahrungen sich sinngemäß auch auf die höheren Reihen übertragen lassen und die höheren Dihalogenide bequemer zugänglich machen werden, und daß unsere Feststellungen auch gegenüber den soeben veröffentlichten Befunden von Ziegler und Weber³⁾ nicht überflüssig sind.

Ziegler und Weber, die bei ihren Versuchen auch eine möglichst bequeme Synthese langkettiger ω,ω' -Dihalogenparaffine anstreben, ersetzen den Rest $O.C_6H_5$ durch den Rest $O.C_6H_4.O.CH_3$ des Hydrochinon-monomethyläthers, den sie halbseitig in ein Dihalogenid $Hg(CH_2)_nHg$ einführen, und entfernen ihn nach der Synthese des Diäthers $CH_3.O.C_6H_4.O.(CH_2)_{2n}.O.C_6H_4.O.CH_3$ durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure. Wir glauben, daß — zum mindesten beim Arbeiten in nicht ganz kleinem Maßstabe — es sich als praktischer erweisen wird, das billige Phenol statt des teuren Hydrochinon-monomethyläthers zu benutzen und Hydrierung nebst anschließendem Kochen mit HBr an Stelle des Kochens mit der teureren HJ anzuwenden, zumal bei der letzteren Reaktion durch Zersetzung des Hydrochinons huminartige Produkte mitentstehen. Was bei den Versuchen von Ziegler und Weber prinzipiell als Vorteil erscheint, ist die Möglichkeit, Hydrochinon-monomethyläther mit einem Molekül Dihalogenid $Hg(CH_2)_nHg$ in Butanol halbseitig fast quantitativ umzusetzen. Freilich dauert die Reaktion sehr lange, verlangt wegen des portionsweisen Zusatzes von gepulvertem KOH und des häufig vorzunehmenden Prüfens auf Alkalität dauernde Aufsicht und macht die Anwendung eines Dijodids notwendig. Es mag daher sein, daß bei größeren Ansätzen die von uns angewandte 4-malige Umsetzung eines Dibromids mit $NaO.C_6H_5$ sich doch noch als bequemer erweisen wird, falls der an sich sehr glückliche Gedanke von Ziegler und Weber nicht noch zu einer einfacheren Ausführungsform führen wird.

Beschreibung der Versuche.

Das Hexamethylenglykol, von dem uns eine größere Menge in dankenswerter Weise von den Deutschen Hydrierwerken in Rodleben zur Verfügung gestellt wurde, wurde durch Einleiten von HBr bei 100° in das 1.6-Dibrom-hexan (Sdp_{12} 116—118 $^\circ$, Ausb. praktisch quantitativ) verwandelt und dieses zunächst zwecks Untersuchung des Verhaltens des 1.6-Perhydrodiphenoxy-hexans, $C_6H_{11}.O(CH_2)_6.O.C_6H_{11}$, durch Kochen mit überschüssigem Phenolnatrium (3 Mol.) in alkohol. Lösung in das 1.6-Diphenoxy-hexan übergeführt. Bei der Hydrierung machten wir hier — und ebenso in ähnlichen Fällen — die Beobachtung, daß es zweckmäßiger ist, die Verbindung durch Umkrystallisieren aus Alkohol, oder einfacher durch Waschen mit Alkohol, als durch Vakuumdestillation (Sdp_{12} 230 $^\circ$) zu reinigen; bei der Destillation scheinen in winziger Menge Zersetzungsprodukte zu entstehen, die die Wasserstoffaufnahme stark behindern.

Die Hydrierung, die unter den beim 1.5-Perhydrodiphenoxy-pentan beschriebenen Bedingungen durchgeführt wurde, lieferte nach dem Abdestillieren des als Lösungsmittel benützten Dekalins ein Öl, von dem ein kleiner Teil (A) unter 13 mm von etwa 160° bis gegen 180° , der Rest (B) bis etwa 198° überging. A scheint der Analyse nach neben etwas Dicyclohexyläther Produkte einerweitergehenden H_2 -Aufnahme (den Cyclohexyl-n-hexyläther,

³⁾ B. 70, 1275 [1937].

$C_6H_{11} \cdot O \cdot C_6H_{13}$, gegebenenfalls den Monocyclohexyläther des Hexamethylenglykols, $C_6H_{11} \cdot O \cdot (CH_2)_6OH$ zu enthalten. B, das beim nochmaligen Rektifizieren im wesentlichen bei $194^{\circ}/13$ mm übergeht und ein fast farbloses, nicht erstarrendes Öl darstellt, ist die gesuchte Verbindung.

0.0279 g Sbst.: 0.0780 g CO_2 , 0.0295 g H_2O .

$C_{18}H_{34}O_2$. Ber. C 76.60, H 12.06. Gef. C 76.25, H 11.84.

d_4^{25} : 0.9325.

Erhitzt man den Diäther mit der 5-fachen Menge 48-proz. Bromwasserstoffsäure 48 Stdn. zum schwachen Sieden, so färbt sich das Öl nur wenig. Beim Destillieren verflüchtigt sich unter 16 mm in einer etwa 80% betragenden Ausbeute von 60° bis gegen 130° ein Gemisch von Cyclohexylbromid und 1.6-Dibromhexan, der Rest destilliert dann um 200° als unveränderter Diäther

1.6-Dibrom-hexan und Phenolnatrium.

Nach der in der Einleitung beschriebenen Arbeitsweise wurden erhalten: aus 1212 g Dibromid durch Kochen mit einer Lösung von 76.2 g Natrium und 315 g Phenol in 900 ccm Alkohol (Dauer: $1\frac{1}{2}$ Stdn.), Abkühlen, Absaugen und Waschen der abgesaugten Masse mit Wasser fast 100 g reines Diphenoxy-hexan. Das alkohol. Filtrat lieferte nach dem Abdestillieren des Alkohols unter 16 mm:

1) eine bei 116 — 120° , dann schnell steigend bis 155° siedende Fraktion (584 g), bestehend aus fast reinem Dibrom-hexan,

2) eine von 155° ab siedende, schnell auf 172° steigende Fraktion; die Hauptmenge siedet dann bis 184° , ein kleiner Nachlauf bis 200° . Die ganze Fraktion besteht aus fast reinem 6-Bromhexyl-phenyläther $Br(CH_2)_6O \cdot C_6H_5$ (586 g),

3) einen geringen, aus Bromnatrium und Diphenoxy-hexan (etwa 7 g) bestehenden Rückstand.

Die Wiederholung der Phenolnatrium-Umsetzung mit Fraktion 1 ergab die drei Produkte in etwa gleichem Mengenverhältnis, so daß bei 4-maliger Ausführung des Versuches aus den 1212 g Dibromhexan 1050 g Bromhexyl-phenyläther gewonnen wurden.

Der ganz reine gebromte Äther siedet unter 13 mm bei 172 — 174° .

$C_{12}H_{17}OBr$. Ber. Br 32.39. Gef. 32.48.

Für die nachfolgend beschriebenen Versuche kann man Fraktion 2 direkt verwenden.

Perhydro-1.12-diphenoxy-dodekan, $C_6H_{11} \cdot O \cdot (CH_2)_{12} \cdot O \cdot C_6H_{11}$.

Läßt man auf sie in der üblichen Weise Natrium einwirken (1.3 Atome als Draht), verdunstet nach schnell zu Ende gehender Reaktion den Äther, setzt Alkohol zu, erwärmt zum Sieden, kühlt ab und saugt scharf ab, so erhält man, während die mitgebildeten Äther $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$ und $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot CH:CH_2$ in Alkohol gelöst bleiben, eine farblose Krystallmasse, die nach dem Auswaschen mit Wasser bei 65° sintert, um 78° schmilzt und mit ganz wenig 1.6-Diphenoxy-hexan verunreinigtes 1.12-Diphenoxy-dodekan darstellt. (Ausb. fast 60% d. Th.). Man kann die Hexanverbindung von der 40° höher (Sdp._{0.05} 245 — 250°) siedenden Dodekanverbin-

⁴⁾ vergl. B. **42**, 4541 [1909].

dung durch Destillation abtrennen; zweckmäßiger ist es aber, sowohl wegen der festen Beschaffenheit des Gemisches, als auch vor allem mit Rücksicht auf das oben bezüglich der Hydrierung Gesagte, zuerst die Wasserstoffaufnahme durchzuführen. Sie findet um 200° recht schnell statt und führt, wenn man 25% H₂ über die Theorie hinaus aufnehmen läßt, zu einem nach dem Abdestillieren des Dekalins ölig zurückbleibenden Produkt, das sich bequem fraktionieren läßt. Unter 14 mm erhält man einen von 180° bis gegen 240° übergehenden Vorlauf (A), dann steigt die Temperatur schneller, und es destilliert bei 260—276°, nur einen kleinen Rückstand hinterlassend, die Hauptfraktion (B).

A enthält Perhydro-diphenoxy-hexan und Produkte einer weiteren Hydrierung der Dodekanverbindung. B, dessen Sdp. sich beim Redestillieren unter 13 mm auf etwa 260° einstellt, besteht aus dem erwarteten Perhydroprodukt.

0.0297 g Subst.: 0.0856 g CO₂, 0.0334 g H₂O.

C₂₄H₄₆O₂. Ber. C 78.69, H 12.57. Gef. C 78.60, H 12.56.

Es ist flüssig, ziemlich leichtbeweglich und besitzt die Dichte $d_4^{27} = 0.9159$. Die Ausb. beträgt etwa 50%. Sie wird sich zweifellos unter Verminderung der Menge von A dadurch steigern lassen, daß man die Menge des katalytisch zugeführten Wasserstoffs beschränkt und etwas Diphenoxyverbindung unreduziert läßt: wir überzeugten uns, daß eine in dem Dicyclohexyläther in der Wärme aufgelöste kleine Menge des Diphenyläthers in der Kälte wieder auskristallisiert und durch Absaugen leicht entfernt werden kann.

1.12-Dibrom-dodekan Br(CH₂)₁₂Br.

Die Verseifung des Dicyclohexyläthers der Dodekanreihe im offenen Gefäß mit HBr liefert nach 48 Stdn. die Hälfte des Äthers zurück, die Hälfte wird in Cyclohexylbromid und 1.12-Dibrom-dodekan gespalten, die durch Destillation leicht voneinander und vom unveränderten Diäther zu trennen sind. Verharzung findet nur in ganz geringem Umfange statt. Den Sdp. des Dibromids fanden wir unter 15 mm um 215°, den Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 39°, also etwas höher, als ihn Chuit⁵⁾ gefunden hat (36.8°).

Versuche, wäßr. HBr durch Bromwasserstoff-Eisessig oder Bromwasserstoff-Eisessig-Wasser zu ersetzen, führten zu keiner Förderung der Spaltung. Bei der Leichtigkeit, mit der der unverseifte Äther herauszuarbeiten ist, ist die Spaltung mit 48-proz. HBr im offenen Gefäß aber nicht unpraktisch und bei Verarbeitung größerer Mengen dem Erhitzen in Bombenröhren vorzuziehen, denn die 3-malige Wiederholung der HBr-Behandlung läßt für das Dibromid eine Gesamtausb. von 50% + 25% + 12% = etwa 85% erwarten.

⁵⁾ Helv. chim. Acta 9, 264 [1926].