

22 g dieses Brom-*o*-xylols wurden nach den Angaben für die Synthese des 3.4-Dimethyl-diphenyls mit 2.8 g Magnesium in 150 ccm Äther und darauf mit 12 g Cyclohexanon in Reaktion gebracht. Das erhaltene Dimethylphenyl-cyclohexanol wurde mit Schwefel dehydriert und lieferte 10 g Dimethyl-diphenyl vom Sdp. 281—283°. 5 g hiervon lieferten bei der Oxydation mit KMnO_4 eine Säure, die aus Wasser kleine farblose Krystalle vom Schmp. 201—202° bildete und mit Diphenyl-dicarbonsäure-(3.4) völlig übereinstimmte. Auch der Mischschmelzpunkt zeigte keinerlei Erniedrigung. Außerdem ließ sie sich durch Einwirkung von Acetanhydrid in das Anhydrid umwandeln, das aus Benzol oder aus einer Mischung von Benzol und Petroläther in farblosen Nadeln vom Schmp. 135—136° (bei langsamem Erhitzen) oder 140—141° (bei raschem Erhitzen) krystallisierte. Der Schmelzpunkt eines Gemisches mit Anhydrid aus 3.4-Dimethyl-diphenyl zeigt keine Abweichung.

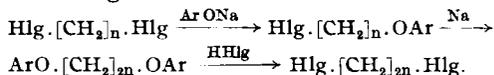
Bologna, im Februar 1938.

109. Adolf Müller und Alfred Franz Schütz: Einwirkung von Magnesium auf ω,ω' -Dihalogen-*n*-paraffine: 1.12-Dibrom-dodecan aus 1.6-Dibrom-hexan, 1.14-Dibrom-tetradecan aus 1.7-Dibrom-heptan.

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

(Eingegangen am 23. Februar 1938.)

Vor kurzer Zeit sind Arbeiten von J. v. Braun¹⁾ und K. Ziegler²⁾ über die Darstellung der höhermolekularen ω,ω' -Dihalogen-*n*-paraffine erschienen. Beide Autoren gehen von niederen Dihalogeniden aus und benutzen die Reaktionsfolge:



Die Spaltung des Diaryldiäthers mit Halogenwasserstoff (letzte Reaktionsstufe) gelingt, wenn Ar = Phenyl ist (ursprünglich von J. v. Braun³⁾ angewandt) mit zunehmender Kettenlänge in immer geringerem Umfang, und wird bei einer Kettenlänge von über 12 C-Atomen praktisch kaum noch durchführbar. Zur Überwindung dieser Schwierigkeit hydriert nunmehr J. v. Braun⁴⁾ die Phenyläther bei 200° und 110 Atm. mit Wasserstoff und feinverteiltem Nickel zu Cyclohexyläthern, während Ziegler²⁾ von Anfang an statt der Phenylreste *p*-Methoxyphenylgruppen einführt. In beiden Fällen wird durch Hydrierung bzw. Substitution eine wesentlich leichtere Spaltbarkeit der Diäther erreicht.

Aus Untersuchungen von J. v. Braun⁴⁾ und anderen Autoren über die Einwirkung des Magnesiums auf Dihalogenparaffine der Butan-, Pentan-,

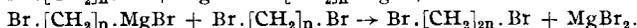
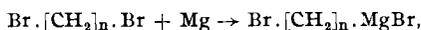
¹⁾ J. v. Braun u. E. Kamp, B. **70**, 973 [1937]; J. v. Braun u. A. v. Friedrich-Liebenberg, ebenda **70**, 1598 [1937].

²⁾ K. Ziegler u. H. Weber, B. **70**, 1275 [1937]; K. Ziegler, Angew. Chem. **50**, 910 [1937]. ³⁾ B. **42**, 4541 [1909].

⁴⁾ V. Grignard u. G. Vignon, Compt. rend. Acad. Sciences **144**, 1358 [1907]; N. Zelinsky u. J. Gutt, B. **40**, 3049 [1907]; J. v. Braun u. Mitarbb., B. **44**, 1918 [1911]; **45**, 1246 [1912]; G. Grüttner u. Mitarbb., B. **47**, 177 [1914]; **48**, 1476 [1915]; **49**, 2670 [1916]; A. Bygdén, B. **48**, 1238 [1915]; E. V. Zappi, Bull. Soc. chim. France [4] **19**, 250, 291 [1916]; L. Bert, Compt. rend. Acad. Sciences **186**, 587 [1928]; Lespieau, Compt. rend. Acad. Sciences **187**, 605 [1928]; J. Houben u. Mitarbb., B. **36**, 3083 [1903]; **69**, 1766 [1936].

Heptan- und Decanreihe ist bekannt, daß dabei wohl die zu erwartenden Grignardschen Dimagnesiumverbindungen entstehen, daß das Magnesium daneben aber auch eine kondensierende Wirkung nach Art der Würtzschen Reaktion ausübt (die übrigens auch bei der Darstellung der Magnesiumverbindungen aus Monohalogeniden oft beobachtet werden kann). War damit grundsätzlich die Möglichkeit zur Synthese höherer Dihalogenide aus niederen mittels Magnesiums gegeben, so erschien es noch ungewiß, ob sich die gewünschte Reaktion in einem praktisch verwertbaren Ausmaß vollziehen würde. Nach einer mit Monohalogenverbindungen ausgeführten umfassenden Untersuchung von Ernst Späth⁵⁾ über die Umsetzung $\text{RMgX} + \text{R}'\text{X}' \rightarrow \text{RR}' + \text{MgXX}'$ (R = Alkyl oder Aryl, X = Halogen) mußte mit der Möglichkeit einer Disproportionierung der Radikale, Hlg. $[\text{CH}_2]_n$, zu ungesättigten und gesättigten Verbindungen, Hlg. $[\text{CH}_2]_{n-2} \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$ und Hlg. $[\text{CH}_2]_{n-2} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, gerechnet werden.

Zur Erzielung möglichst einheitlicher Produkte schienen vor allem die Reaktionen in Betracht zu kommen:



Bei Anwendung von 4—5 Mol. 1.6-Dibrom-hexan auf 1 At. Magnesium in ätherischer Lösung und starkem Rühren löst sich das Magnesium bei etwa -14° in ungefähr 2—3 Stdn. völlig auf. Ersetzt man den Äther durch Toluol oder Ligroin und erhitzt etwa 6 Stdn. auf 120° , so erhält man nach entsprechender Aufarbeitung fast reines 1.12-Dibrom-dodecan in einer Ausbeute von etwa 30% d. Th., bezogen auf das verbrauchte Dibromhexan. Das überschüssige Dibromhexan wird unverändert zurückgewonnen. Bei Verwendung von 1.6-Dijod-hexan war die Ausbeute an 1.12-Dijod-dodecan geringer. Im überschüssigen 1.7-Dibrom-heptan löst sich Magnesium weniger leicht als in Dibromhexan. Die Ausbeute an rohem 1.14-Dibrom-tetradecan betrug etwa 26% d. Th., bezogen auf das verbrauchte Dibromheptan.

Überschüssiges 1.10-Dibrom-decan löst Magnesium unter ähnlichen Bedingungen (Eiskühlung) nur äußerst langsam. Daher war es nötig, das Gemisch bei Raumtemperatur zu rühren und schließlich zum Sieden des Äthers zu erwärmen. Es ist uns jedoch nicht gelungen, das 1.20-Dibrom-eikosan aus den entstandenen Produkten rein herauszuarbeiten. Versuche, statt Magnesium Natrium oder Lithium zu verwenden, führten zu Gemischen, aus denen einheitliche Produkte nicht gewonnen werden konnten (vergl. Ziegler²⁾).

Für den besonderen Fall des 1.12-Dibrom-dodecans kann das hier beschriebene Verfahren, trotz einer Ausbeute von etwa 30% und der Notwendigkeit, einen ziemlich großen Überschuß an Dibromhexan⁶⁾ einzusetzen, als Darstellungsmethode empfohlen werden. Gegenüber allen bisher bekannten Darstellungsmethoden für das Dibromdodecan bieten sich wegen der Raschheit und Einfachheit der Ausführung gewisse Vorteile.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Die vorliegende Arbeit wurde von der Akademie der Wissenschaften in Wien mit Mitteln aus der Mojsisovics-Stiftung unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank aussprechen.

⁵⁾ Monatsh. Chem. **34**, 1965 [1913].

⁶⁾ Das 1.6-Dibrom-hexan ist aus dem Hexamethylenglykol, welches von den Deutschen Hydrierwerken, Berlin-Charlottenburg, geliefert wird, leicht herzustellen. — Wir danken der genannten Firma auch an dieser Stelle für das uns zur Verfügung gestellte Hexamethylenglykol.

Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von A. F. Schütz.)

1.12-Dibrom-dodecan.

In einem mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen, 1 l fassenden Dreihals-Rundkolben wurden 0.1 At. Mg-Späne (nach Grignard, Schering-Kahlbaum) mit absolutem Äther (etwa das gleiche bis doppelte Volum gegenüber dem Dibromhexan) bedeckt, die Luft durch Stickstoff verdrängt und bei guter Außenkühlung mit Eis-Kochsalz 0.4—0.5 Mol. 1.6-Dibrom-hexan unter Rühren rasch eingefüllt. Nach etwa 2-stdg. sehr lebhaftem Rühren war das Mg völlig gelöst (geringe gallertige Ausscheidung). Nun wurde der Rührer entfernt, der Äther größtenteils abdestilliert, durch Toluol (oder Ligroin) ersetzt und die Masse (immer noch unter N_2) etwa 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht (Temperatur im Reaktionsgemisch etwa 120°). Das Toluol wurde abdestilliert, das Gemisch mit Eiswasser versetzt (ein geringer Teil der Organomagnesiumverbindung war noch vorhanden), mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung erst mit verd. HBr, dann mit Wasser gewaschen, der Äther abdestilliert und der bräunliche Rückstand aus einem Kolben mit angeschmolzenem Kugelaufsatz bei etwa 12 mm fraktioniert. Bei ungefähr 60 — 110° ging eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch über, die (in Methanol gelöst) eine stark verdünnte sodaalkalische $KMnO_4$ -Lösung augenblicklich entfärbte, höchstwahrscheinlich in der Hauptsache aus einem Gemisch von 1-Bromhexan, $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot Br$, und 1-Bromhexen-(5), $CH_2 : CH \cdot [CH_2]_4 \cdot Br$, bestand und nicht weiter untersucht wurde. Die nächste Fraktion, Sdp. 110 — 122° , war fast reines unverändertes Dibromhexan. Der Rückstand, der nach kurzer Zeit erstarrte und das Dibromdodecan enthielt, wurde im Hochvakuum destilliert und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute an reinem Produkt etwa 30% d. Th., bezogen auf das verbrauchte Dibromhexan. Schmp. 40.5 — 41° (Ph. Chuit⁷⁾ 36.8° , Lespieau⁴⁾ 38.5 — 39°).

3.528 mg Sbst.: 5.719 mg CO_2 , 2.451 mg H_2O . $C_{12}H_{24}Br_2$ (328.02). Ber. C 43.90, H 7.37. Gef. C 44.21, H 7.77.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Dibromid über das Dinitril in die Dodecan-dicarbonsäure-(1.12) übergeführt, deren Schmelzpunkt bei 126° gefunden wurde (Chuit⁷⁾ 125.8°).

1.14-Dibrom-tetradecan.

Einen ganz ähnlichen Verlauf nahm ein Versuch mit 1.7-Dibromheptan, jedoch mit dem Unterschied, daß die Ausbeute an 1.14-Dibromtetradecan geringer (etwa 26% d. Th. an Rohprodukt, bezogen auf das verbrauchte Dibromheptan), und ein mehrmaliges Umkrystallisieren zur Reinigung des Dibromids nötig war. Das reine Präparat schmolz schließlich bei 49 — 49.5° (Chuit⁷⁾ 50.4°).

3.545 mg Sbst.: 6.181 mg CO_2 , 2.673 mg H_2O . $C_{14}H_{28}Br_2$ (356.05). Ber. C 47.18, H 7.93. Gef. C 47.55, H 8.43.

⁷⁾ Helv. chim. Acta **9**, 268, 272 [1926].