

208. Arthur Lüttringhaus und Dedo Schade: Über den Abbau fettsaurer Silbersalze zu Alkylbromiden.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 4. August 1941.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit teilen A. Müller und L. Kindlmann¹⁾ mit, daß sie vergeblich versucht haben, das von ihnen benötigte Oktamethylenbromid durch Abbau von sebacinsäurem Silber mit Brom darzustellen. Auf diesem Wege nun haben wir vor einiger Zeit verschiedene Alkylbromide und -dibromide, insbesondere eben das gleiche Dibromoctan, das wir für Ringschluß-Studien in größerer Menge brauchten, in recht befriedigenden Ausbeuten gewonnen.

Auf die Beschäftigung mit dieser Reaktion war der Zweitgenannte von uns 1937 gekommen, als wir nach der Möglichkeit fahndeten, durch Einwirkung von Brom auf die Silbersalze von Dicarbonsäuren des Malon- und Bernsteinsäuretyps zu cyclischen Peroxyden zu gelangen, ein Vorhaben übrigens, dem wenig Erfolg beschieden war. Als wir zur Orientierung die Umsetzung auf übersichtlichere Beispiele übertrugen, stellte sich heraus, daß hier ein bequemes Verfahren zur Darstellung von Alkylbromiden aus den nächsthöheren Fettsäuren gegeben war. Ein weiteres Studium sowie eine Veröffentlichung unserer bereits erhaltenen Ergebnisse unterblieb indessen, nachdem uns durch ein Zentralblattreferat der Inhalt einer Patentschrift²⁾ über den gleichen Gegenstand bekanntgeworden war.

Die Umsetzung der Silbersalze haben wir, um in wasserstoff-freiem Medium zu arbeiten, in Tetrachlorkohlenstoff-Suspension vorgenommen, wobei wir Wert auf sorgfältige Trocknung von Reagenzien und Lösungsmittel legten. Es bildet sich zunächst, an Farbänderungen des Salzes gut wahrnehmbar, eine komplexe Bromverbindung; ob diese den von H. Wieland und G. F. Fischer³⁾ sorgfältig untersuchten Jod-Silbersalz-Komplexen analog zusammengesetzt ist, sei dahingestellt. Beim Erwärmen findet in exothermer Reaktion Zerfall unter Bildung von Silberbromid und CO₂-Entbindung statt, im wesentlichen nach der Gleichung:



Der Zerfall der Brom-Addukte erfolgt also völlig anders als bei den von Simonini⁴⁾, insbesondere aber von Wieland und Fischer³⁾ untersuchten Jodkomplexen; in diesem Falle besteht die Hauptreaktion in der Bildung der Ester R.CO₂.R. Derartige Ester erhielten wir bei dem Bromabbau (z. B. aus Silberlaurat) nur in sehr geringer Menge.

Mit dem Mechanismus der Reaktion⁵⁾ haben wir uns aus den angegebenen Gründen nicht eingehend beschäftigt. Erwähnt sei, daß auch bei dem Bromabbau trotz peinlichen Ausschlusses von Feuchtigkeit stets eine gewisse Menge (vergl. Versuchsteil) der dem Silbersalz zugehörigen Carbonsäure entsteht; die gleiche Beobachtung machten die zitierten Autoren bei der Umsetzung mit Jod.

Die Überlegenheit der Silbersalzmethode über andere Abbaufverfahren liegt auf der Hand. Müller und Kindlmann¹⁾ beschreiben z. B. ein neues Verfahren zur Gewinnung von Dibromoctan, das in folgenden 5 Stufen vor sich geht: a) Sebacinsäure → b) Di-

¹⁾ B. 74, 416 [1941].

²⁾ C. Hunsdiecker, H. Hunsdiecker u. E. Vogt, Franz. Pat. 803941; C. 1937 I, 2258.

³⁾ A. 446, 49 [1926].

⁴⁾ Monatsh. Chem. 18, 320 [1892]; 14, 81 [1893].

⁵⁾ A. 569, 102 (1950)

chlorid \rightarrow c) Diamid — (Hofmannscher Abbau) \rightarrow d) Oktamethylen-diamin \rightarrow e) Dibenzoylverbindung \rightarrow f) Oktamethylenbromid. Obgleich die Autoren das Verfahren in den einzelnen Stufen sehr gut durchgearbeitet haben (a \rightarrow c: 82%, c \rightarrow e: 55%, e \rightarrow f: 74% Ausbeute), beträgt die Endausbeute, auf Sebacinsäure berechnet, nur 33,5%, und man verbraucht bei den teilweise umständlichen Operationen eine große Zahl von Hilfsreagenzien. Demgegenüber bedarf die Silbersalzmethode nur zweier einfacher Arbeitsgänge; das Silber ist selbstredend quantitativ regenerierbar, außerdem wird ein Teil der eingesetzten Säure zurückerhalten. Beim Oktamethylenbromid beträgt die Ausbeute, bezogen auf Sebacinsäure, über 60%, ohne Einrechnung der zurückgewonnenen Säure.

Speziell das Oktamethylenbromid wird man neuerdings vorteilhaft von dem durch die Arbeiten Reppes in Ludwigshafen so leicht zugänglich gewordenen Tetramethylen-glykol aus gewinnen: das diesem entsprechende Dibrombutan veräthert man halbseitig mit Phenol nach v. Braun⁴⁾ oder mit Hydrochinon-monomethyläther bzw. Guajacol nach Ziegler und Weber⁵⁾, verdoppelt das Molekül mittels der Wurtzschenschen Reaktion und spaltet den erhaltenen Äther des Oktamethylen-glykols mit Bromwasserstoff.

Wir geben im folgenden einige genaue Arbeitsvorschriften, die sich in unserem Institut vielfach bewährt haben, weil wir glauben, daß die Umsetzung zu präparativen wie zu anderen Zwecken häufig von Nutzen sein kann⁷⁾. Im übrigen verweisen wir auf die erwähnte Hunsdiecker-Vogtsche Patentschrift²⁾, die auch die Chlorierung, die Verwendung anderer Lösungsmittel, wie Chloroform und Äther, das Arbeiten ohne Lösungsmittel sowie die Ausdehnung des Verfahrens auf verschiedene Carbonsäurederivate vorsieht; z. B. liefern α -Oxy- und α -Aminosäuren Aldehyde, α -Ketosäuren Säurehalogenide, α -Halogensäuren 1.1-Dihalogenide, u. a. m.

Bei aromatischen Kerncarbonsäuren verläuft der Abbau, wie unten am Beispiel der Benzoesäure gezeigt wird, recht unbefriedigend.

Beschreibung der Versuche.

Undecylbromid: Die heißen Lösungen von 50 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser und von 59 g reiner Laurinsäure in 200 ccm 1.45-n. Kalilauge gießt man unter Rühren und Wahrung ungefährer Äquivalenz gleichzeitig in 100 ccm heißes Wasser. Nach Erkalten im Dunkeln saugt man ab, wäscht mit Wasser und Aceton, trocknet in einem dunklen Raum über der Heizung, pulvert oder mahlt staubfein und trocknet im Hochvakuum bei etwa 60° über P_2O_5 weiter. Ausb. 85 g Silber-laurat. In einem Schliffkolben mit Rückflußkühler und durch diesen geführtem Rührer suspendiert man 46 g Silbersalz in 200 ccm CCl_4 (über P_2O_5 gekocht und destilliert) und läßt unter Kühlen mit Leitungswasser und kräftigem Rühren langsam die Lösung von 7.5 ccm Brom (durch Schütteln mit P_2O_5 getrocknet) in 20 ccm CCl_4 durch einen seitlichen Tubus zutropfen; dann heizt man langsam an und vervollständigt die CO_2 -Entwicklung durch kurzes Kochen. Man filtriert durch eine Extraktionshülse und zieht darin das Silberbromid 1—2 Stdn. mit dem Filtrat aus. Nach Waschen mit verd. Natronlauge und Wasser destilliert man den Rückstand des Neutralteils im Vak. und erhält 24 g (67% d. Th.) Undecylbromid vom Sdp.₁₅ 131—134°. Die alkalischen Auszüge liefern beim Ansäuern 5.5 g (18% d. Th.) Laurinsäure.

⁴⁾ B. 42, 4541 [1909]; v. Braun u. Kamp, B. 70, 973 [1937].

⁵⁾ B. 70, 1275 [1937].

⁷⁾ Ziegler, Schenck u. Krockow haben z. B. die Reaktion mit Erfolg bei der soeben (Naturwiss. 29, 390 [1941]) kurz bekanntgegebenen Erstsynthese des Cantharidins angewandt.

Bei der Destillation des Bromids hinterbleiben 2.2 g Rückstand; von diesem gehen im Hochvakuum (0.03 mm) 1.7 g unterhalb 180° über. Diese Fraktion, von uns nicht weiter gereinigt, besteht im wesentlichen aus Undecyl-laurat, denn sie liefert bei der Verseifung mit methylalkohol. KOH 0.55 g Laurinsäure; den im Neutralteil enthaltenen Undecylalkohol (0.7g) haben wir durch sein *p*-Nitro-phenylurethan identifiziert. Es schmilzt nach Umkrystallisieren aus Chloroform-Ligroin und aus Alkohol bei 98—99° (Literaturangabe 99.5°⁹⁾).

5.79 mg Subst.: 0.43 ccm N₂ (22°, 751 mm).

C₁₈H₃₆O₄N₂. Ber. N 8.33. Gef. N 8.49.

2.4 g des Undecylbromids lieferten, mit 2 g KCN in 85-proz. Alkohol 20 Stdn. gekocht, 1.6 g krystallisierendes Undecylcyanid vom Sdp.₁₄ 140°, das bei alkalischer Verseifung nahezu quantitativ reine Laurinsäure vom Schmp. 44° ergab.

Tetradekamethylenbromid: Man stellt in der angegebenen Weise aus 41 g Tetradecan-dicarbonsäure-(1.14)⁹⁾ das neutrale Silbersalz (69 g) staubtrocken und feinstgepulvert her. Zu seiner Suspension in 250 ccm CCl₄ läßt man in der beschriebenen Weise von einer Lösung von 13.9 ccm Brom in 30 ccm CCl₄ so viel zutropfen, daß die Bromfarbe längere Zeit bestehen bleibt. Dann erwärmt man kurz auf 60°, wobei Entfärbung eintritt. Man kühlt wieder ab und gibt weiter Bromlösung zu usw. Zuletzt bringt man kurz zum Kochen, filtriert, entfernt überschüssiges Brom mit Bisulfittlösung, dampft ab und löst den Rückstand in Äther (die CCl₄-Lösung bildet beim Waschen Emulsionen). Das Silberbromid extrahiert man ebenfalls mit Äther, vereinigt die Lösungen, wäscht sie mit Natronlauge und Wasser und destilliert ihren Rückstand im Hochvakuum. Man erhält 21.8 g (44% d. Th.) des Dibromids vom Sdp._{0.05} 133°, das nach Umkrystallisieren aus ätherhaltigem Alkohol schneeweiße Blättchen vom Schmp. 49—49.5° bildet. (Literaturangabe 50.4¹⁰⁾.)

Oktamethylenbromid: Zur stark gerührten, auf 20—25° gehaltenen Suspension von 150 g sorgfältig getrocknetem sebacinsäuren Silber in 500 ccm CCl₄ tropft man die Lösung von 36 ccm Brom in 50 ccm CCl₄ und erwärmt zuletzt vorsichtig unter Weiterrühren. Sobald der am Farbumschlag nach Hellgelb erkennbare Zerfall beginnt, kühlt man wieder, kocht nach dessen Abklingen 20 Min. rückfließend und arbeitet auf wie beim Undecylbromid. Beim Nachextrahieren des Bromsilbers mit CCl₄ fällt eine krystallinische Masse aus, von der in der Kälte abgesaugt wird. Sie zeigt nach Umfällen aus Sodalösung und Umkrystallisieren aus Aceton-Äther den Schmp. 133—134° und gibt mit Sebacinsäure keine Schmelzpunktserniedrigung. Die von sauren Anteilen (unter denen sich neben Sebacinsäure ω-Brom-pelargon-säure befinden dürfte) befreiten CCl₄-Lösungen werden unter einer Kolonne eingengt und liefern bei der Destillation 64.4 g reines Oktamethylenbromid vom Sdp._{0.45} 92—93°. Eine Probe, mit Kaliumphenolat in Alkohol erhitzt, ergab praktisch quantitativ reines 1.8-Diphenoxy-octan vom Schmp. 83—84°.

Tetramethylenbromid: Beim adipinsäuren Silber verlief, wie bei der Neigung zur Lactonbildung¹¹⁾ zu erwarten, die Umsetzung zum

⁹⁾ Hoppenbrouwers, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51, 951 [1932].

⁹⁾ Für die Überlassung einer größeren Menge dieser Säure sprechen wir der Schering A.-G., insbesondere Hrn. Prof. Schoeller, unsern besten Dank aus.

¹⁰⁾ Chuit, Helv. chim. Acta 9, 264 [1926].

¹¹⁾ Mit Jod entsteht δ-Valerolacton bzw. sein Dimeres (Fußn. 3); Silbersalze von Glutarsäuren liefern, mit Jod behandelt, besonders glatt γ-Lactone (Windaus, Klänhardt u. Reverey, B. 54, 581 [1921]; 55, 3981 [1922]).

Dibromid schlecht. Wir erhielten es in 21-proz. Ausbeute, Sdp.₁₁ 76°, d₁₄ 1.816.

Brombenzol: Beim Silberbenzoat verlief der Abbau ebenfalls unbefriedigend. Nachdem aus dem Neutralteil verseifbare Anteile durch Kochen mit methylalkohol. Kali entfernt waren, konnte Brombenzol bei der Destillation in 14-proz. Ausbeute erhalten werden. Im sauren Teil befanden sich neben ziemlich viel Benzoesäure noch höher siedende Säuren.

Hrn. K. Hauschild haben wir für seine geschickte Hilfe zu danken.

209. Gunther Lock: Über die Chlormethylierung des Benzols.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

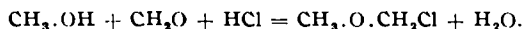
(Eingegangen am 30. Juni 1941.)

Mit Hilfe der Chlormethylierung kann man auf einfache Weise eine kohlenstoffhaltige Funktion in eine cyclische Verbindung einführen. Sie ist eine wertvolle Ergänzung der sonst so allgemein anwendbaren Friedel-Craftsschen Synthese, die meist eine glatte Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe nicht ermöglicht. Die Chlormethyl-Derivate (Benzylchloride) dienen infolge der großen Beweglichkeit des Chloratoms zur Herstellung von homologen Kohlenwasserstoffen durch Ersatz des Chloratoms durch Wasserstoff, zur Herstellung der präparativ wichtigen Phenyl-essigsäuren durch Umsetzung mit Cyaniden und folgende Hydrolyse, weiter zur Gewinnung von Aldehyden, Carbinolen usw.

Chlormethylierungen werden mit Paraformaldehyd, Formalin oder mit Chlormethyläthern bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und gegebenenfalls auch von Kondensationsmitteln wie Zinkchlorid, Zinntetrachlorid usw. durchgeführt, nach folgender Gleichung:



G. Grassi und C. Maselli¹⁾ nehmen in Übereinstimmung mit W. E. Tischtschenko²⁾ bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Paraformaldehyd die Bildung von Chlormethylalkohol ($\text{CH}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{ClCH}_2\text{.OH}$) an. Außerdem wird von diesem angenommen, daß er unter Abspaltung von Wasser leicht in *symm.*-Dichlor-methyläther übergeht: $2\text{ClCH}_2\text{.OH} - \text{H}_2\text{O} = \text{ClCH}_2\text{.O.CH}_2\text{Cl}$. Tatsächlich kann aber nach F. M. Litterscheid und K. Thimme³⁾ bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf reine wäßrige Formaldehydlösungen nur *symm.*-Dichlor-methyläther, *symm.*-Dichlor-methylal $\text{ClCH}_2\text{.O.CH}_2\text{.OCH}_2\text{Cl}$ und Dichlor-tetraoxy-methylen (Bis-[chlor-methoxy]-methyläther) $\text{ClCH}_2\text{.O.CH}_2\text{.O.CH}_2\text{.O.CH}_2\text{Cl}$, hingegen kein Chlormethylalkohol nachgewiesen werden. Nach R. Quelet⁴⁾ werden bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Paraformaldehyd (Trioxymethylen) bei Gegenwart von Zinkchlorid und Petroläther ebenfalls nur *symm.*-Dichlor-methyläther und *symm.*-Dichlor-methylal gebildet. Bei Verwendung von käuflichem Formalin ist infolge des Gehaltes an Methanol außerdem noch mit der Gegenwart von Monochlor-methyläther, $\text{CH}_3\text{.O.CH}_2\text{Cl}$, zu rechnen, der nach folgender Gleichung gebildet wird:



Da bei vielen Chlormethylierungen fast quantitative Ausbeuten an Benzylchloriden erhalten werden, ist anzunehmen, daß alle genannten Einwirkungsprodukte von Chlor-

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **28** II, 477 [1898] (C. **1899** I, 412).

²⁾ Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **19**, 470 [1887].

³⁾ A. **334**, 1 [1904].

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **196**, 1411 [1933] (C. **1933** II, 371).