

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung (Abteilungsleiter: Dozent Dr. Th. Wagner-Jauregg) des Forschungsinstitutes für Chemotherapie zu Frankfurt a. M. (Direktor: Geh. Med.-Rat Prof. Dr. R. Otto)

## Über die präparative Darstellung der Crotylhalogenide

Von Robert Voigt

(Eingegangen am 11. Oktober 1938)

Nach Angaben der Literatur scheint die Darstellung des Crotylbromids  $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CH}_2\text{.Br}$  im Laboratorium allgemein nur durch Veresterung des Crotylalkohols mit Bromwasserstoffsäure gebräuchlich zu sein<sup>1)</sup>. Die Darstellung des Crotylalkohols durch Reduktion des Crotonaldehyds ist aber präparativ nicht einfach und nur mit schlechter Ausbeute durchführbar<sup>2)</sup>. Dadurch ist auch die Zugänglichkeit des Crotylbromids über den Weg des Crotylalkohols erschwert.<sup>2a)</sup>

---

<sup>1)</sup> Z. B. stellen E. Schmidt, F. Hitzler u. E. Lahde, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1933 (1938), das Crotylbromid nach Charon, Ann. de chim. (7) **17**, 232 (1899), durch Veresterung des Crotylalkohols mit Bromwasserstoffsäure dar.

<sup>2)</sup> Nach dem Verfahren von Meerwein u. Mitarb. [J. prakt. Chem. **147**, 223 (1937)] der Reduktion von Crotonaldehyd mit Magnesiumspänen in äthylalkoholischer Lösung, erhielten wir den Crotylalkohol in einer Ausbeute von rund 10%. — Ebenso konnten R. Kuhn u. Ch. Grundmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2271 (1936), den Crotylalkohol nach diesem Verfahren nur in einer Ausbeute von 10—20% darstellen. — Das Verfahren von Young, Hartung und Crossley, J. Amer. chem. Soc. **58**, 100 (1936), die Reduktion von Crotonaldehyd mit Aluminiumspänen in Isopropylalkohol, lieferte uns den Crotylalkohol bei mehreren Versuchen nur in einer Ausbeute von rund 36%, während die Autoren ungefähr 60% Ausbeute angeben.

<sup>2a)</sup> So schreiben J. v. Braun u. C. Kurtz, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1229 (1937), „Die Bereitung größerer Mengen des an sich sehr reaktionsfähigen Crotonylbromides  $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CH}_2\text{.Br}$  ist zu umständlich.“

Das Crotylbromid müßte auch durch 1,4-Addition von Bromwasserstoffsäure an Butadien erhältlich sein:



In der Tat beschreiben Newman und Rydon<sup>3)</sup> die Bildung von Crotylbromid beim Einleiten von gasförmigem Butadien in ein heißes Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Für präparative Zwecke ist diese Methode aber wenig geeignet, da das Butadien durch die heiße Reaktionsmischung zum größten Teil unverändert hindurchdestilliert, teilweise in Nebenreaktionen, z. B. Polymerisationsvorgängen, Addition von 2 Molekülen Bromwasserstoff usw., verbraucht wird und nur in sehr schlechter Ausbeute die Crotylbromidfraktion ergibt.

In einem Patent der I. G. Farbenindustrie A.-G. wird die Darstellung von Crotylbromid durch Einleiten von gasförmigem Butadien in Eisessig-Bromwasserstoffsäure beschrieben<sup>4)</sup>. Da uns zu Beginn unserer Versuche dieses Patent nicht bekannt war, arbeiteten wir ein Verfahren der Addition von Bromwasserstoffsäure an Butadien aus und erweiterten es auch auf die Darstellung von Crotyljodid und Crotylchlorid. Durch Einleiten von gasförmigem Butadien in wäßrige Bromwasserstoffsäure bei einer Temperatur von 20—30° unter Rühren konnten wir in einer Ausbeute von ungefähr 82% (berechnet auf absorbiertes Butadien) die Crotylbromidfraktion isolieren. Analog stellten wir mittels wäßriger Jodwasserstoffsäure das Crotyljodid und mit wäßriger Chlorwasserstoffsäure das Crotylchlorid her. Eine Erhöhung der Temperatur brachte eine starke Ausbeuteverminderung durch Bildung harzartiger Produkte mit sich. Bei dem Crotylchlorid empfiehlt es sich, bei einer Temperatur von 0—10° zu arbeiten und als Katalysatoren wenige Zentigramme von Eisen-II-chlorid, Eisen-III-chlorid, Quecksilber-I-chlorid und Quecksilber-II-chlorid zuzugeben.

S. N. Ganguly<sup>5)</sup> gibt an, daß bei der Addition von Brom-

<sup>3)</sup> L. W. J. Newman u. H. N. Rydon, J. chem. Soc. London 1936, I, 261.

<sup>4)</sup> F. P. 653338 vom 23. 4. 1928 der I. G. Farbenindustrie A.-G., C. 1929, I, 3141.

<sup>5)</sup> C. 1937, I, 2952.

wasserstoff an Butadien nur 1-Brom-buten-(2),  $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CH}_2\text{Br}$  ( $\Delta\beta$ -Crotylbromid) gebildet wird. Nach Untersuchungen von Newman und Rydon<sup>5)</sup> besteht das beim Durchleiten von Butadien durch ein heißes Gemisch von Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure erhaltene Reaktionsprodukt aus einem Gemisch von  $\Delta\beta$ -Crotylbromid,  $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CH}_2\text{Br}$  und  $\Delta\gamma$ -Crotylbromid,  $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{.CH}_2\text{Br}$ , in dem die  $\Delta\beta$ -Verbindung zu ungefähr 89% und die  $\Delta\gamma$ -Verbindung zu etwa 11% vorliegen soll<sup>6)</sup>. Newman und Rydon stellten aus jeder dieser beiden Verbindungen den 1,3,5-Dinitrobenzoesäureester dar. Sie fanden, daß der Ester der reinen  $\Delta\beta$ -Verbindung bei 51° und der Ester der reinen  $\Delta\gamma$ -Verbindung bei 59° schmilzt. Analog synthetisierten wir den 1,3,5-Dinitrobenzoesäureester des nach unserem Butadienverfahren dargestellten Crotylbromides und den gleichen Ester eines nach Charon<sup>7)</sup> aus Crotylalkohol gewonnenen Crotylbromids. Wir stellten für beide Ester nach Umkrystallisation den gleichen Schmelzpunkt von 54° fest. Hieraus ergibt sich, daß in den beiden nach verschiedenen Verfahren dargestellten Crotylbromiden offenbar das gleiche Isomerengemisch vorliegt.

Der Hinweis auf das geschilderte Verfahren erscheint uns gerechtfertigt, da die Darstellung des Crotylbromids verschiedentlich über den schwierigen Weg des Crotylalkohols beschrieben wurde und die einfache Addition von Bromwasserstoffsäure an Butadien nicht allgemein bekannt sein dürfte.

1. Crotylbromid aus Butadien. Ein 500 ccm-Dreihalsrundkolben wird mit einem Jenaer KPG-Rührer versehen, weiterhin mit einem bis auf den Boden des Kolbens reichenden Gaseinleitungsrohr und schließlich mit einem Gasableitungsrohr, das in einem Langhalskolben endet, der mit Kohlensäureschnee-Äther-Kältemischung gekühlt wird. Den Dreihalskolben beschickt man mit 200 g 66%-iger, wäßriger Bromwasserstoffsäure und leitet bei einer Temperatur von 30° gas-

<sup>5)</sup> Wahrscheinlich ist darin auch  $\alpha$ -Methyl-allylbromid [2-Brom-buten-(3)],  $\text{CH}_2\text{:CH-CH(Br).CH}_3$  enthalten; vgl. dazu auch: W. G. Young u. J. F. Lane, J. Amer. chem. Soc. 59, 2051 (1937). Bezüglich der Reaktionslenkung durch Zusatz von Peroxyden vgl. M. G. Kharasch, E. T. Margolis u. F. R. Mago, C. 1937, I, 4921.

<sup>7)</sup> Charon, Ann. de chim. (7) 17, 232 (1899).

förmiges Butadien unter Rühren ein. Das gebildete Crotylbromid scheidet sich als leicht bewegliche Schicht oben ab. Das nicht umgesetzte Butadien kondensiert sich in dem gekühlten Langhalskolben und wird für weitere Versuche benutzt. Nach 5-stündigem Rühren wird das Einleiten unterbrochen und noch 1 Stunde weiter gerührt. Die Gewichtszunahme des Reaktionsgefäßes beträgt ca. 47 g. Hierauf trennt man die obere Schicht ab, wäscht neutral, trocknet über Calciumchlorid und fraktioniert. Bei 30—60° gehen aus dem Gemisch noch 7 g gelöstes Butadien fort, das durch Kondensation mit Kohlendäureschnee-Äther-Kältemischung für weitere Versuche zurückgewonnen werden kann. Siedepunkt des Crotylbromids 101—104°. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch, die sich bei längerem Stehen an der Luft dunkel färbt. Ausbeute 81,5 g (81,5% d. Th. berechnet auf in Reaktion getretenes Butadien).

$C_4H_7Br$ (135)	Ber. C 35,60	H 5,24	Br 59,20
	Gef. „ 35,65, 35,56	„ 5,47, 5,44	„ 59,21.

2. Crotyljodid aus Butadien. Die in Versuch 1 beschriebene Apparatur wird mit 95 g jodfreier Jodwasserstoffsäure (57%-ig) beschickt und 5 Stunden Butadien bei +20° eingeleitet. Es werden 8 g Butadien absorbiert. Nach beendetem Einleiten trennt man die Flüssigkeitsschichten und wäscht die obere Schicht zuerst mit schwacher Thiosulfatlösung zur Entfernung freien Jods und dann mit Wasser. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat und Filtrieren ergab die Destillation 8 g braun gefärbtes Crotyljodid vom  $Sdp_{12\text{ mm}} = 35^\circ$  (52% d. Th. ber. auf absorbiertes Butadien).

3. Crotylchlorid aus Butadien. In die bei Versuch 1 beschriebene Apparatur kommen 200 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19). Hierzu gibt man als Katalysatoren je  $\frac{1}{2}$  g Eisen-II-chlorid, Eisen-III-chlorid, Quecksilber-I-chlorid und Quecksilber-II-chlorid. Die Temperatur hält man bei 0—10° und leitet für 2 Stunden Butadien ein. Es werden 7 g Butadien absorbiert. Die beiden Schichten werden getrennt, die obere gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und nach dem Filtrieren destilliert.  $Sdp. 76\text{—}78^\circ$ , Ausbeute 6 g, klare, farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch (52% d. Th.).

4. 1,3,5-Dinitrobenzoesäure-crotylester. Es wurden zwei Ester dargestellt:

- a) Ein Ester mit Crotylbromid aus Crotylalkohol.
- b) Ein Ester mit Crotylbromid aus Butadien.

Die Veresterung führten wir nach Newman und Rydon<sup>3)</sup> durch. 4,5 g Silbersalz der 1,3,5-Dinitrobenzoesäure (1 Mol) werden mit 3,8 g Crotylbromid (2 Mol) in 50 ccm abs. Äther versetzt und 2 Stunden gekocht. Hierauf filtriert man vom Silberbromid ab, wäscht mit  $\frac{1}{2}$  n-Natronlauge und dann mit Wasser. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat, Filtrieren und Abdampfen des Lösungsmittels kristallisiert man den Ester aus Äthanol um.

a) Ester mit Crotylbromid aus Crotylalkohol. Schmelzpunkt nach 4-maligem Umkrystallisieren  $54^{\circ}$ .

6,610, 6,085 mg Subst.: 0,616, 0,559 ccm  $N_2$  ( $23^{\circ}$ , 751 mm).

$C_{11}H_{10}O_6N_2$  (266,1) Ber. N 10,51 Gef. N 10,62, 10,47

b) Ester mit Crotylbromid aus Butadien. Schmelzpunkt nach 4-maligem Umkrystallisieren  $54^{\circ}$ .

5,240, 5,475 mg Subst.: 0,481 ( $23^{\circ}$ , 751 mm), 0,499 ( $22^{\circ}$ , 750 mm) ccm  $N_2$ .

$C_{11}H_{10}O_6N_2$  (266,1) Ber. N 10,51 Gef. N 10,46, 10,41

Die Identität der nach den beiden Verfahren dargestellten Crotylbromide bewies auch der Mischschmelzpunkt, der ebenfalls bei  $54^{\circ}$  lag.

Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen und Werk Höchst a. M., danken wir für Überlassung einer Stahlflasche mit Butadien.