

## 189. Julius v. Braun und Georg Kirschbaum:

 $\alpha, \gamma, \delta$ -Tribrom-pentan aus  $\alpha, \varepsilon$ -Dibrom-pentan.

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 26. Mai 1919.)

Unter den Tribromderivaten der aliphatischen Reihe verdienen ein spezielles Interesse diejenigen, in welchen zwei Bromatome benachbart zu einander stehen, das dritte dagegen sich in etwas größerer Entfernung befindet; denn, wie der eine von uns vor mehreren Jahren zeigte<sup>1)</sup>, verwandeln sie sich unter dem Einfluß von Magnesium unter Austritt der benachbarten Halogenatome in ungesättigte Magnesiumbromalkyle, z. B.:

$\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br} + 2 \text{Mg} = \text{BrMg} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{MgBr}_2$ ,  
die direkt als solche für Versuche synthetischer Art verwendet werden können, oder die mit Hilfe von Jod nach Bodroux<sup>2)</sup> oder zweckmäßiger von Jod-acetonitril nach v. Braun, Deutsch und Schmatloch (l. c.) in ungesättigte Jodide, z. B.

$\text{BrMg} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \rightarrow \text{J} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ ,  
sich verwandeln lassen; so oder so gewinnt man die Möglichkeit, einheitliche ungesättigte Alkylreste als Bausteine für weitere Versuche zu schaffen.

Die Darstellung von Tribromiden, welche der oben formulierten Bedingung entsprechen, war nun bis jetzt leider eine so umständliche, daß ausgedehntere Versuche synthetischer Art außergewöhnliche Schwierigkeiten boten. Wir legten uns daher die Frage vor, ob nicht die in den letzten Jahren relativ leicht zugänglich gemachten Dibromide mit endständigen Bromatomen (z. B. das 1.5-Dibrom-pentan<sup>3)</sup>, das 1.7-Dibrom-heptan<sup>4)</sup> usw.) in einfacher Weise einer weiteren Bromierung in dem von uns gewünschten Sinn zugänglich gemacht werden können. Durch Vorversuche überzeugten wir uns, daß die Einwirkung von Brom allein hier ebenso träge verläuft wie bei Monobromiden der Fettreihe, daß sie aber, ganz entsprechend den bekannten Versuchen V. Meyers und seiner Schüler<sup>5)</sup> beim Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Trimethylenbromid bei Gegenwart von etwas Eisen

<sup>1)</sup> J. v. Braun und W. Sobecki, B. 44, 1039 [1911]; J. v. Braun und H. Deutsch, B. 44, 3699 [1911]; J. v. Braun, H. Deutsch und A. Schmatloch, B. 45, 1246 [1912]; J. v. Braun und Z. Köhler, B. 51, 79 [1913].

<sup>2)</sup> C. r. 135, 1350 [1902]; 136, 1138 [1903].

<sup>3)</sup> J. v. Braun, B. 37, 3210 [1904].

<sup>4)</sup> J. v. Braun, B. 39, 2018 [1906].

<sup>5)</sup> B. 24, 4247 [1891]; 25, 3304 [1892]; 26, 1257, 2432 [1893]; J. pr. [2] 46, 161 [1892].

zu einer energisch und schnell verlaufenden Reaktion wird. In welcher Weise die Bromierung vor sich geht, war im voraus nicht zu sagen; wohl war zu erwarten, daß ein neu eintretendes Bromatom an ein zu dem schon mit Brom beladenen benachbartes Kohlenstoffatom treten würde; aber es war erstens mit der Möglichkeit zu rechnen, daß selbst bei Anwendung einer begrenzten Menge Brom die beiden gebromten Hälften des Moleküls gleichzeitig Brom aufnehmen und so die Bildung von Tetrabromiden bedingen würden, und zweitens durfte man die Tatsache nicht aus den Augen verlieren, daß zwar *n*-Propylbromid scheinbar ohne Atomverschiebung 1.2-Dibrom-propan, *n*-Butylbromid,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , dagegen 2.3-Butylenbromid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH Br} \cdot \text{CH Br} \cdot \text{CH}_3$ , liefert, offenbar also zunächst in Isobutylbromid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH Br} \cdot \text{CH}_3$ , verwandelt wird.

Am Beispiel des  $\alpha, \varepsilon$ -Dibrom-pentans,  $\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{Br}$ , überzeugten wir uns: erstens, daß unter passenden Bedingungen ein Tribromid als Hauptprodukt der Reaktion mit Leichtigkeit gefaßt werden kann, und zweitens, daß die der Bromierung unterliegende Hälfte des Moleküls ähnlich dem V. Meyerschen Butylbromid verändert wird; denn das Produkt der Reaktion konnten wir scharf als einheitliches  $\alpha, \gamma, \delta$ -Tribrom-pentan,  $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH Br} \cdot \text{CH Br} \cdot \text{CH}_3$ , und nicht als  $\alpha, \delta, \varepsilon$ -Tribrom-pentan,  $\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH Br} \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$ , charakterisieren.

Zu seiner Darstellung verfährt man, wie wir nach einer Reihe von Vorversuchen fanden, am besten so, daß man 1 Mol. Dibromid mit 1 Mol. Brom mischt, die Mischung, in welcher sich weder bei Zimmer-, noch bei Wasserbad-Temperatur eine merkliche Umsetzung bemerkbar macht, in einem mit Steigrohr versehenen Kolben auf das kochende Wasserbad stellt und schnell eine kleine Menge Eisendraht (ca. 5 % vom Gewicht des Bromids) zugibt: fast momentan setzt eine sehr energische Reaktion ein, bei welcher Ströme von Bromwasserstoff und nicht unbeträchtliche Mengen Bromdampf entweichen, und bei welcher eine dunkle Flüssigkeit resultiert; in wenigen Minuten ist das gesamte Brom verschwunden. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß die Reaktionsmasse wegen des Bromverlustes noch recht bedeutende Mengen Ausgangsbromid neben Tribromid und kleinen Mengen höher gebromter Produkte enthält, fanden wir es zweckmäßig, die Bromierung noch einmal zu wiederholen, obwohl dabei natürlich ein kleiner Teil des Tribromids durch weitere Bromaufnahme verloren geht; nur genügt es, wenigstens bei den von uns angewandten Mengen von ca. 30–40 g Dibrom-pentan, die Hälfte des zuerst angewandten Bromquantums zuzufügen<sup>1)</sup>. Man läßt zu diesem

<sup>1)</sup> Bei Verarbeitung größerer Mengen wird es sich vielleicht vorteilhafter erweisen, diese Menge abzuändern.

Zweck die Reaktionsflüssigkeit auf ca. 40° abkühlen, setzt das Brom zu, wärmt auf dem Wasserbade an und erhält wieder eine stürmische, in wenigen Minuten zu Ende gehende Reaktion. Man setzt Wasser zu, äthert das dunkle, schwere Öl aus (es löst sich restlos in Äther), wäscht mit Sodalösung, trocknet über Chlorcalcium und fraktioniert: Unter 11 mm Druck geht von 85° bis etwas über 100° in relativ geringer Menge unverändertes Dibrom-pentan über; dann steigt die Temperatur ziemlich schnell, und bei 120—130° verflüchtigt sich die Hauptmenge des Tribromids; ein kleiner Nachlauf folgt dann noch bis gegen 145°, und es hinterbleibt im Destillierkolben eine dunkle, ziemlich zähe Masse, die die Produkte der höheren Bromierung enthält. Fraktioniert man das über 115° Siedende nochmals, so läßt sich das allermeiste in den engen Grenzen von 120—124° übertreiben. Die Verbindung, die sich ihrer Zusammensetzung nach als reines Tribrom-pentan erweist:

0.1237 g Subst.: 0.0868 g CO<sub>2</sub>, 0.0359 g H<sub>2</sub>O, 0.0960 g Br.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>3</sub>. Ber. C 19.41, H 2.91, Br 77.76.

Gef. » 19.13, » 3.25, » 77.60.

besitzt angenehmen, würzigen Geruch und ist gut haltbar. Daß sie mit dem α, δ, ε-Tribrom-pentan, das kürzlich von uns<sup>1)</sup> auf recht umständlichem Wege gewonnen wurde, wahrscheinlich nicht identisch sei, darauf deutete der ein klein wenig verschiedene Siedepunkt des letzteren (128—132° unter 12 mm). Chemisch den Konstitutionsbeweis für unser Tribromid zu erbringen, erwies sich als nicht ganz einfach, da die theoretisch von isomeren Tribromiden der Pentanreihe ableitbaren Substitutionsprodukte (Tricarbonsäuren, Triamine usw.) viel zu lückenhaft noch bekannt sind. Wir kamen aber mit Hilfe der Grignardierung und der Einwirkung von Kohlensäure zum Ziel. Behandelt man das Tribromid in trockenem Äther mit Magnesium, so findet lebhafte Umsetzung statt, wobei nicht ganz zwei Atome Mg verbraucht werden. Läßt man dann in der üblichen Weise Kohlensäure einwirken, so erhält man neben alkalilöslichem, ungesättigtem Kohlenwasserstoff (dem Produkt der synthetischen Magnesiumwirkung) eine flüssige Säure, die zwar im Geruch ganz an die Hexen-(6)-carbonsäure-(1) erinnert, welche auf analogem Wege aus 1.4.5-Tribrom-pentan (l. c.) entsteht, auch dieselbe Zusammensetzung besitzt:

0.1445 g Subst.: 0.3338 g CO<sub>2</sub>, 0.1172 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 63.16, H 8.77.

Gef. » 63.00, » 9.07.

sich aber im Siedepunkt, den wir mit besonderer Sorgfalt bestimmten, deutlich von ihr unterscheidet; denn sie siedet nicht wie jene bei

<sup>1)</sup> B. 51, 95 [1918].

202—204°, sondern erst bei 205—207°, also entsprechend der Hexen-(5)-carbonsäure-(1),  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.[\text{CH}_2]_3.\text{CO}_2\text{H}$ , die bereits von Fichter und Langguth<sup>1)</sup> dargestellt worden ist. Daß wir es in unserer Verbindung tatsächlich mit dieser Säure zu tun haben, ergaben zwei an Proben verschiedener Darstellung durchgeführte Oxydationsversuche: es konnte beim Behandeln mit Permanganat nur Bernsteinsäure gefaßt werden. Das läßt keinen Zweifel darüber, daß die Doppelbindung sich zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom befindet, das Tribromid demnach  $\alpha, \gamma, \delta$ -Tribrom-pentan ist.

An einer kleinen Menge 1.6-Dibrom-hexan,  $\text{Br}.[\text{CH}_2]_6.\text{Br}$ , das uns noch von früher her zur Verfügung stand, überzeugten wir uns, daß die Reaktion hier in analoger Weise wie beim Dibrom-pentan verläuft, konnten aber das erhaltene Tribromid, das bei-läufig eine unter 13 mm bei 130—135° siedende Flüssigkeit darstellt, noch nicht dahin charakterisieren, ob es 1.5.6- oder, wie man nach der Analogie eher erwarten kann, 1.4.5-Tribrom-hexan ist.

Auf das leichter als das 1.6-Dibrom-hexan zugängliche 1.7-Dibrom-heptan,  $\text{Br}.[\text{CH}_2]_7.\text{Br}$ , konnten wir fürs erste, da der Piperidin-Mangel der Herstellung größerer Mengen von Dibrom-pentan und Pimelinsäurenitril,  $\text{CN}.[\text{CH}_2]_5.\text{CN}$ , hindernd im Wege steht, die Versuche noch nicht ausdehnen, werden sie aber so bald wie möglich in dieser Richtung ergänzen. Wir glauben, daß sich für die aliphatische Chemie in den neuen Tribromiden ein für die Bearbeitung recht lohnendes Gebiet erschließt.

#### 190. Julius v. Braun und Georg Kirschbaum: Halogen-alkylierte, aromatische Amine (IV. Mitteilung).

[Aus dem Chem. Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 26. Mai 1919, vorgetragen von J. v. Braun in der Sitzung vom 12. Mai.)

Versuche, aus *N*-Methyl-anilin oder analogen sekundären aromatischen Basen und überschüssigem Trimethylenbromid in ähnlicher Weise zum  $\gamma$ -Brompropyl-methylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{Br}$ , zu gelangen, wie dies so glatt bei der Synthese von  $\beta$ -Bromäthyl-methylanilin aus Methylanilin und Äthylenbromid gelingt<sup>2)</sup>, hatten wir schon in verschiedenen Anläufen in Angriff genommen, konnten aber lange Zeit unser Ziel nicht erreichen. Nach

<sup>1)</sup> R. 30, 2052 [1897].

<sup>2)</sup> B. 50, 1637 [1917].