

Zusammenfassung.

Es wurde die photochemisch hervorgerufene neuartige Reaktion von Ergotamin und andern lyserg- und isolysergsäurehaltigen Verbindungen in saurer, wässriger Lösung studiert und dabei festgestellt, dass sich unter dem Einfluss des Lichts an die Doppelbindung $\Delta^{9,10}$ des Rings D im Lyserg- bzw. Isolysergsäurerest 1 Mol Wasser anlagert. Die mit der Vorsilbe „Lumi“ (Lumi-ergotamin, Lumi-ergotaminin, Lumi-lysergsäure etc.) bezeichneten Belichtungsprodukte sind in manchen ihrer Eigenschaften (z. B. Fehlen der Fluoreszenz im ultravioletten Licht, UV.-Absorptionsspektren) den entsprechenden Dihydroverbindungen, bei denen durch Anlagerung von Wasserstoff die Doppelbindung $\Delta^{9,10}$ ebenfalls abgesättigt ist, sehr ähnlich. Auch durch die Anlagerung von Wasser an die Doppelbindung $\Delta^{9,10}$ entsteht an C 10 ein neues Asymmetriezentrum, so dass je zwei stereoisomere Belichtungsprodukte, die wir in Beispielen fassen, analysieren und beschreiben konnten, entstehen. Durch die reduktive Spaltung von Lumi-ergotamin(I) zu Dihydro-lysergol(I) und Dihydro-isolysergol(I) ist wahrscheinlich gemacht, dass die Hydroxylgruppe bei den Lumi-Verbindungen an C 10 sitzt.

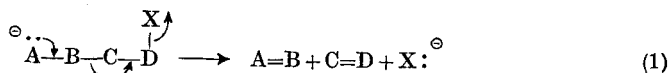
Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium
Sandoz, Basel.

72. Die 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung

von C. A. Grob und W. Baumann.

(26. II. 55.)

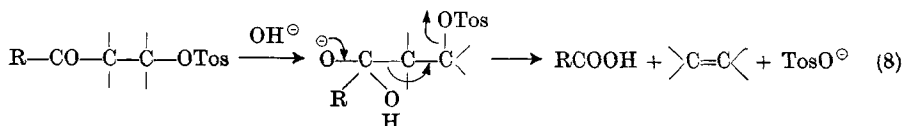
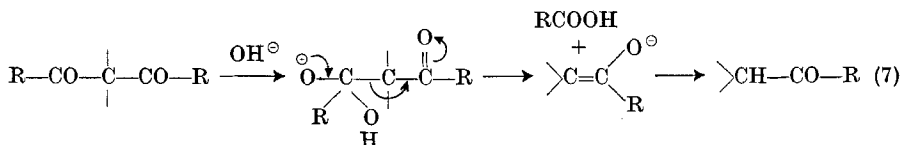
Eine beträchtliche Zahl scheinbar verschiedenartiger Reaktionen der organischen Chemie entspricht bei näherer Betrachtung dem folgenden mechanistischen Typus:



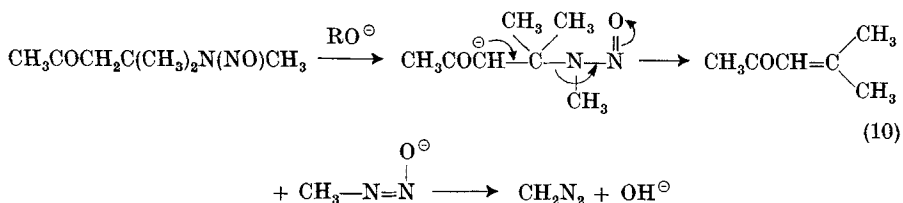
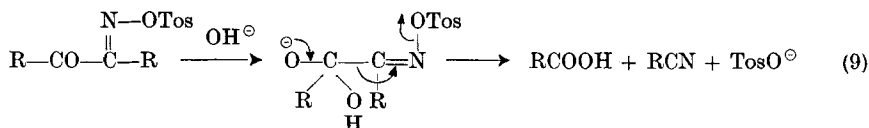
Bei diesem Vorgang wird ein vorhandenes oder während der Reaktion gebildetes anionisches Zentrum am Atom A unter heterolytischer Spaltung der Bindung zwischen B und C entladen, wobei die negative Ladung auf das Atom X übertragen wird¹⁾. Zwischen den Atomen A und B sowie C und D bilden sich, zumindest vorübergehend, Doppelbindungen aus. Von besonderer Bedeutung ist, dass die Übertra-

¹⁾ Bei X handelt es sich um Atome oder Gruppen, welche leicht Anionen bilden oder eine negative Ladung aufnehmen. X braucht dabei den Zusammenhang mit D nicht zu verlieren.

Bei gewissen Eliminierungen wird das die Ladung tragende Sauerstoffatom A erst während der Reaktion eingeführt, wie bei der bekannten Säurespaltung von β -Diketoverbindungen¹⁾ (Schema 7) und der Spaltung gewisser β -Oxycarbonylverbindungen²⁾ (Schema 8):



Dass auch Stickstoff in der Atomfolge AD enthalten sein kann, zeigen die durch Alkali ausgelösten Spaltungen der Tosylate von α -Oximinoketonen³⁾ in Carbonsäuren und Nitrile (Schema 9), sowie von N-Nitroso- β -methylaminoisobutyl-methylketon in Diazomethan und Olefinketon⁴⁾ (Schema 10):



Interessanterweise ist der einfachste Fall einer 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung, nämlich die aus Schema 1 ableitbare Spaltung gesättigter 1,4-Dihalogenide in Olefine unter Einwirkung von Metallen gemäss Schema 11 unbeachtet geblieben. Hingegen ist die Eliminierung von Halogen aus ungesättigten 1,4-Dihalogeniden gemäss

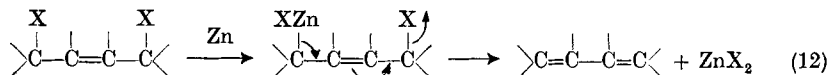
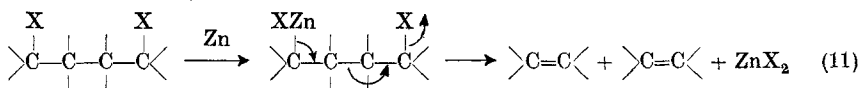
¹⁾ Vgl. z. B. R. G. Pearson et al., J. Amer. chem. Soc. **73**, 926, 931 (1951).

²⁾ Vgl. die Zusammenstellung dieser und ähnlicher Fälle bei A. Eschenmoser & A. Frey, Helv. **35**, 1660 (1952).

³⁾ Vgl. z. B. W. G. Dauben, E. Hoerger & J. W. Petersen, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2347 (1953).

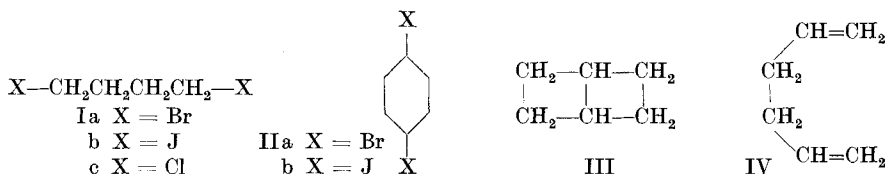
⁴⁾ Vgl. Organic Syntheses, **25**, 28 (1945). Ähnliche Spaltung erleiden N-Nitroso-methylamide, vgl. F. W. Bollinger, F. N. Hayes & S. Siegel, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5592 (1950), sowie Th. J. De Boer & H. J. Backer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **73**, 582 (1954).

Schema 12, in welchem Fall es naturgemäss nicht zur Fragmentierung der Molekel kommt, eine wohlbekannte Reaktion¹⁾.



Für die Existenz einer 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung bei gesättigten 1,4-Dihalogeniden gemäss (11) sind gewisse Hinweise in der Literatur vorhanden. So soll nach einer älteren Notiz von *J. Hamonet*²⁾ bei der Einwirkung von Zink auf 1,4-Dijod- resp. Dibrom-butan (Ib resp. Ia) die Bildung von Äthylen zu beobachten sein. Hingegen entsteht nach *W. M. Schubert & W. A. Lanka*³⁾ bei der Einwirkung von Magnesium auf 1,4-Dibrombutan (Ia) in Tetrahydrofuran oder Dibutyläther kein Olefin.

Einen weiteren Hinweis für die Existenz des Spaltungsmodus (11) liefern Versuche von *N. D. Zelinsky & K. A. Kozeschkow*⁴⁾. Diese Autoren behandelten ein öliges Gemisch von Dibromcyclohexanen, welches jedoch als das reine cis-1,4-Isomere angesprochen wurde⁵⁾, mit Natrium in siedendem Isoamyläther und erhielten eine Kohlenwasserstoff-Fraktion, die angeblich aus Bicyclo-[2,2,0]-hexan (III) bestanden haben soll. Die gleichzeitige Bildung geringer Mengen von Diallyl (IV) wurde auf eine Isomerisierung der bicyclischen Verbindung III zurückgeführt. *N. D. Prjanischnikow & S. I. Schufjina*⁶⁾, welche später diesen Versuch mit dem flüssigen, als cis-Dibromid IIa betrachteten Gemisch wiederholten, fanden aber, dass das vermeintliche Bicyclohexan (III) in Wirklichkeit ein Gemisch von Cyclohexan, Cyclohexen und Cyclohexadien darstellte. Wiederum wurde eine geringe Menge Diallyl isoliert, dessen Bildung nun unerklärt blieb. Bei der analogen Einwirkung von Natrium auf das trans-1,4-Dibromid IIa erhielten *Zelinsky et al.*⁴⁾ ebenfalls geringe Mengen Diallyl (IV) neben Cyclohexadien.



¹⁾ Vgl. die Diskussion bei *W. M. Schubert, T. H. Liddicoet & W. A. Lanka, J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1929, 1956 (1954).

²⁾ *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **132**, 789 (1901).

³⁾ *W. M. Schubert & W. A. Lanka, J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1956 (1954).

⁴⁾ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **60**, 1102 (1927).

⁵⁾ Auf Grund unserer Untersuchungen handelte es sich um ein Gemisch isomerer 1,4- und 1,3-Dibromcyclohexane.

⁶⁾ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **67**, 64 (1934).

Es schien wenig wahrscheinlich, dass die Diallylbildung auf die Isomerisierung von intermediär gebildetem Bicyclo-[2,2,0]-hexan(III) zurückzuführen sei. Um die naheliegende Vermutung, es sei eine 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung gemäss (11) zur Beobachtung gelangt, zu prüfen, haben wir die Einwirkung von Metallen auf die isomeren 1,4-Dibrom- und Dijodcyclohexane untersucht und die Versuche auf die entsprechenden 1,4-Dihalogenbutane ausgedehnt.

Zunächst wurden die Versuche der obengenannten russischen Autoren mit beiden *kristallisierten* 1,4-Dibromcyclohexanen (IIa), deren Herstellung im Anhang beschrieben ist, wiederholt. An Stelle von Isoamyläther wurde als Reaktionsmedium Dekalin verwendet, da dieses von Natrium viel weniger angegriffen wurde. Sowohl mit *cis*- als auch mit *trans*-1,4-Dibromcyclohexan (IIa) wurden neben grösseren Mengen Benzol und Cyclohexen¹⁾ ungefähr 8% Diallyl erhalten. Ferner konnten kleinere Mengen 2,4-Hexadien²⁾ und 1,3-Cyclohexadien¹⁾ nachgewiesen werden. Auch in unserem Falle bestanden keine Anzeichen für das Vorliegen von Bicyclo-[2,2,0]-hexan im Reaktionsgemisch.

In der Folge suchten wir Bedingungen, unter welchen die Ringaufspaltung zu Diallyl zur Hauptreaktion wird. Bei der Umsetzung der 1,4-Dibromide mit Magnesium in Äther entstanden neben viel höhermolekularem Material nur Spuren von Diallyl. Mit Zinkstaub in Alkohol wurden 20 bis 40% Diallyl und viel durch Reduktion gebildetes Cyclohexan und Bromcyclohexan erhalten. Die besten Resultate wurden mit Zinkstaub unter Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel erzielt. Die aus dem *cis*-1,4-Dibromid IIa erhaltene leichtflüchtige Fraktion enthielt ca. 70%³⁾ Diallyl neben Cyclohexen und geringen Mengen 1,4-Cyclohexadien. Das *trans*-Dibromid IIa ging ebenfalls zur Hauptsache in Diallyl über. Noch bessere Ausbeuten lieferte die analoge Umsetzung der *cis*- und *trans*-1,4-Dijodcyclohexane IIb. In diesen Fällen bestand das Reaktionsprodukt zu fast 90% aus Diallyl.

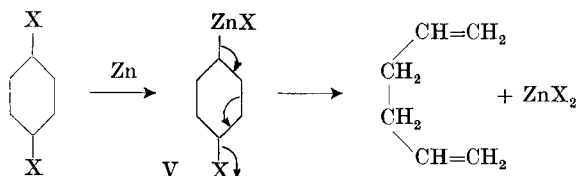
Unter diesen milden Bedingungen ist die Bildung und Spaltung von Bicyclohexan III, das wie gesagt nicht nachgewiesen werden konnte, noch weniger wahrscheinlich. Wir glauben vielmehr, dass die

¹⁾ Bei der Einwirkung von Natrium auf IIa entstehen vermutlich Carbanionen R^-Na^+ , welche als starke Basen zur Eliminierung von HBr aus weiteren Molekeln des Dibromides IIa Anlass geben. Die Carbanionen gehen dabei in RH über, was die Bildung von Cyclohexen und 1,3-Cyclohexadien erklären würde.

²⁾ 2,4-Hexadien dürfte durch Isomerisierung von Diallyl durch die im Reaktionsgemisch vorhandenen Organonatrium-Verbindungen entstanden sein. Analoge Isomerisierungen sind kürzlich von H. Pines, J. A. Vesely & V. N. Ipatieff, J. Amer. chem. Soc. **77**, 348 (1955), beschrieben worden.

³⁾ Die hier und im folgenden angegebenen Ausbeuten stellen Mindestwerte dar, indem bei der Aufarbeitung manipulative Verluste der tiefersiedenden Fraktionen unvermeidlich sind.

1,4-Eliminierung unter Fragmentierung zur Hauptreaktion geworden ist, und formulieren den Vorgang wie folgt:



Um diesen Punkt zu prüfen, wurde die analoge Reaktion mit 1,4-Dibrombutan (Ia), welches nach *J. Cason & R. L. Way*¹⁾ mit Zink kein Cyclobutan liefert, nochmals untersucht. In diesem Falle trat ebenfalls eine Spaltung in Olefin ein, aber viel langsamer als bei den Cyclohexanderivaten. So bildeten sich nach zwanzigstündiger Reaktionszeit nur 10% der berechneten Menge Äthylen. Neben viel unverändertem Dibromid Ia konnte durch Reduktion resp. 1,2-Eliminierung entstandenes Butylbromid und 1-Buten isoliert werden. Die Umsetzung der 1,4-Dijodverbindung Ib verlief noch träger und lieferte unter den gleichen Bedingungen nur 2% Äthylen.

Bei der Behandlung der Halogenide Ia und b mit Zinkstaub ohne Lösungsmittel bei 150° trat eine rasche Äthylenentwicklung auf, doch klang diese nach der Bildung von ca. 15% des Olefins ab, obwohl noch viel unverändertes Dihalogenid vorhanden war. 1,4-Dichlorbutan (Ic) wurde weder mit noch ohne Lösungsmittel merklich angegriffen, auch nicht in Anwesenheit von Zinkchlorid, welches die Dechlorierung von 1,2-Dichloräthan katalysiert²⁾.

Diese Versuche zeigen, dass gesättigte 1,4-Dihalogenide tatsächlich eine 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung nach Schema 11 erleiden können und zwar im Falle des Cyclohexanderivates leichter und einheitlicher als beim Butanderivat. Es ist ferner bemerkenswert, dass mit unserer Versuchsanordnung kein Unterschied zwischen den cis- und trans-Isomeren der Verbindungen IIa und b festgestellt werden konnte in bezug auf Geschwindigkeit und Ausmass der Eliminierung³⁾. Dieser Befund ist aber verständlich, wenn die plausible Annahme gemacht wird, dass beide isomeren Halogenide ein und dieselbe zinkorganische Verbindung V liefern und zwar die konfigurativ stabilere⁴⁾.

¹⁾ *J. org. Chemistry* **14**, 31 (1949).

²⁾ *T. Alfrey, H. C. Haas & C. W. Lewis*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 2851 (1951); **74**, 2097 (1952).

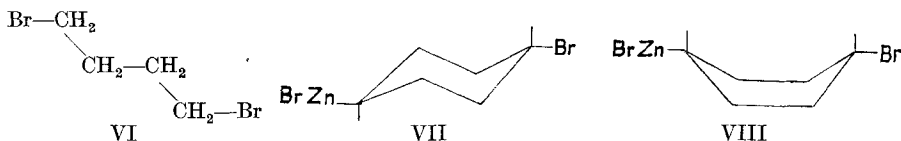
³⁾ Die Verhältnisse sind somit anders als bei der 1,2-Eliminierung von Halogen mit Jodion, welche hohe stereochemische Selektivität zeigt; vgl. *S. Winstein, D. Pressman & W. G. Young*, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 1645 (1939); *D. H. R. Barton & E. Miller*, *ibid.* **72**, 1066 (1950).

⁴⁾ Wir leiten dies aus der Tatsache ab, dass z. B. lithium- und natrium-organische Verbindungen konfigurativ unbeständig sind; vgl. *R. L. Letsinger*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 4842 (1950), bzw. *G. Wittig, F. Vidal & E. Bohnert*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **83**, 359 (1950). Dies dürfte auch für magnesium- und zinkorganische Verbindungen gelten, trotz dem weitgehend covalenten Charakter der Metallbindung.

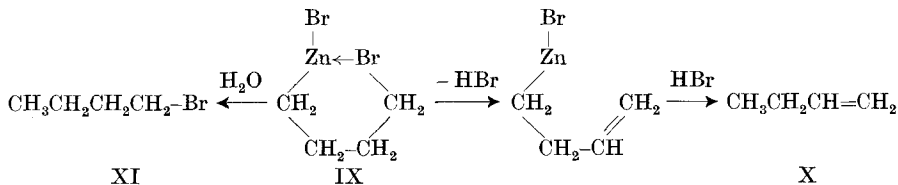
Es sei auch erwähnt, dass Jodidion, welches die 1,4-Eliminierung von Brom aus 1,4-Dibrombuten-2 bewirkt¹⁾, auf *cis*- und *trans*-IIa nicht einwirkte.

Schwerer verständlich ist die Beobachtung, dass die Fragmentierung der cyclischen Dibromide IIa und b viel leichter erfolgt als die der offenkettigen Butanderivate Ia und b. Von den Faktoren, welche Eliminierungsreaktionen beeinflussen, spielen die stereochemischen eine ausschlaggebende Rolle. Da man die 1,4-Eliminierung als Koppelung zweier 1,2-Eliminierungen betrachten kann, ist es naheliegend, die im letzteren Fall aufgefundenen stereochemischen Gesetzmässigkeiten²⁾ auf den komplizierteren ersteren Fall zu übertragen. Auf dieser Basis würde die Aktivierungsenergie der 1,4-Eliminierung minimal sein, wenn die sechs beteiligten Atome derart in einer Ebene liegen, dass zwei *trans*-Eliminierungen miteinander gekoppelt werden können.

Diese Bedingung ist aber gerade im Falle der 1,4-Dihalogenbutane in der stabilsten Form, nämlich der planaren *trans*-Konfiguration³⁾ VI erfüllt, nicht aber im Falle der stabileren Sesselform des Cyclohexansystems VII, wo jeweils nur drei C-Atome des Ringes mit dem Zinkatom coplanar angeordnet werden können. Wenn die Dihalogenbutane trotzdem uneinheitlicher und langsamer reagieren, dann möglicherweise deshalb, weil die entsprechenden Organozink-Verbindungen



eine cyclische Komplexverbindung IX liefern, in welcher gekoppelte *trans*-Eliminierungen nun unmöglich sind. Dafür spricht, dass 1,4-Dibrombutan (Ia) mit Zink 1-Buten (X) lieferte, was als 1,2-Eliminierung von HBr formuliert werden kann:



¹⁾ A. Lüttringhaus, G. V. Saaf & K. Hauschild, Ber. deutsch. chem. Ges. **71**, 1673 (1938).

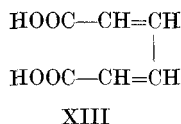
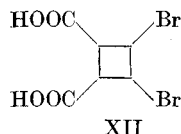
²⁾ Die heterolytische 1,2-Eliminierung erfolgt am leichtesten, wenn die abzuspaltenden Atome *trans*-ständig und mit den verbindenden C-Atomen in einer Ebene liegen; vgl. C. K. Ingold, l. c. S. 464; D. H. R. Barton & E. Miller, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1066 (1950).

³⁾ K. S. Pitzer, Chemical Reviews **27**, 39 (1940).

Die Bildung des Komplexes IX würde auch erklären, weshalb nach der exotherm verlaufenden Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Wasser grössere Mengen Butylbromid (XI) isoliert werden konnten, ferner, dass bei dieser Reaktion niemals Cyclobutan entsteht.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass die bei Cyclohexan-Derivaten bei höherer Temperatur in zunehmendem Masse vertretene Wannenform¹⁾ die zur Reaktion führende Konformation sein könnte, weil die entsprechende zinkorganische Verbindung VIII die zur Förderung zweier gekoppelter trans-Eliminierungen erforderliche Koplplanarität der sechs beteiligten Atome aufweist.

Es ist im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Versuchen von Interesse, dass die Einwirkung von Zink auf 1,2-Dibromcyclobutan-3,4-dicarbonsäure (XII) laut einer neueren Mitteilung von *E. Vogel*²⁾ zu Muconsäure (XIII) führt. Somit herrscht hier die 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung über die gewöhnliche 1,2-Eliminierung vor.



Cis- und trans-1,4-Dibromcyclohexan.

Diese beiden Substanzen wurden erstmals von *A. von Baeyer* durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf ein Gemisch von cis- und trans-1,4-Cyclohexandiol erhalten³⁾. Dieses Verfahren ist seither mehrmals angewendet worden⁴⁾. Über die Struktur des trans-Isomeren vom Smp. 114°, welches kein Dipolmoment besitzt⁴⁾⁵⁾, besteht kein Zweifel. Dem Isomeren vom Smp. 48–49° ist auf Grund eines Smp.-Diagramms⁶⁾ und des Elektronenbeugungsdiagramms⁷⁾ die cis-Konfiguration zugewiesen worden. Diese Annahme kann durch die eben beschriebene 1,4-Eliminierung mit Zink, welche in guter Ausbeute zu Diallyl führt, als gesichert gelten.

Da die Herstellung der reinen cis- und trans-Dibromide nach den beschriebenen Methoden sich als wenig ausgiebig erwies, wurden zunächst die entsprechenden Diole über die Acetate bereitet. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessig bei 100° lieferte sowohl das cis- wie das trans-Diol ein Öl, aus welchem das trans-Dibromid

¹⁾ C. W. Beckett, K. S. Pitzer & R. Spitzer, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2488 (1947).

²⁾ Vgl. Vortragsreferat, Angew. Chem. **66**, 305 (1954).

³⁾ A. von Baeyer, Liebigs Ann. Chem. **278**, 94 (1894).

⁴⁾ Vgl. W. Kwestroo, F. A. Meijer & E. Havinga, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **73**, 717 (1954).

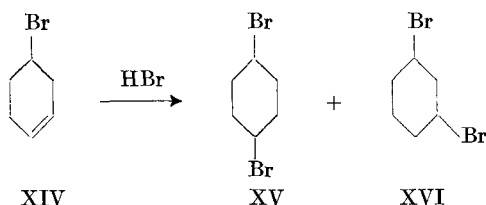
⁵⁾ Kunio Kozima & Tsuneo Yoshino, J. Amer. chem. Soc. **75**, 166 (1953).

⁶⁾ M. B. Rothstein, Ann. Chim. [10] **14**, 461, 576 (1930).

⁷⁾ S. Furberg & O. Hassel, Acta chem. scand. **6**, 1300 (1952).

neben wenig des *cis*-Isomeren isoliert werden konnte. Die Reaktion der reinen Diole mit Phosphortribromid führte ebenfalls zu Gemischen, welche zudem grössere Mengen 4-Brom-cyclohexen (XIV) enthielten.

Da der Austausch von Hydroxyl durch Brom nicht stereospezifisch verläuft, wurde das durch Hydrierung von Hydrochinon erhältliche Chinitgemisch direkt mit Phosphortribromid umgesetzt. Neben dem leicht in reiner Form erhältlichen *trans*-Isomeren vom Smp. 114° entstand das *cis*-Isomere (Lit.-Smp. 48–49°) in Ausbeuten bis zu 35%. Nach sorgfältiger Reinigung schmolz dieses bei 50,5°¹⁾. In Fig. 1 sind die IR.-Spektren²⁾ der beiden 1,4-Dibromide abgebildet³⁾. Diese Umsetzung mit PBr₃ führt stets zu beträchtlichen Mengen 4-Brom-cyclohexen (XIV) sowie zu einem höhersiedenden Öl, welches auf Grund der Verbrennungsanalyse aus isomeren Dibromcyclohexanen besteht. Das IR.-Spektrum dieser Fraktion zeigt die Anwesenheit



geringer Mengen *cis*- und *trans*-1,4-Dibromcyclohexan (IIa) an (Fig. 1, Kurve 3). Die Hauptmenge dürfte aus den isomeren 1,3-Dibromcyclohexanen (XVI) bestehen⁴⁾⁵⁾ und durch Anlagerung von HBr an 4-Bromcyclohexen (XIV) entstanden sein.

Cis- und *trans*-1,4-Dijodcyclohexan (IIb).

Diese beiden Verbindungen sind bereits beschrieben worden⁶⁾⁷⁾⁸⁾. Das Isomere vom Smp. 143° besitzt kein Dipolmoment und hat demnach *trans*-Konfiguration⁸⁾. Dem tieferschmelzenden Isomeren vom Smp.

¹⁾ Für die Eliminierungsreaktion wurde ein kristallines *cis*-1,4-Dibromid verwendet, welches auf Grund eines Smp.-Diagrammes zwischen 10 und 20% des *trans*-Isomeren enthielt.

²⁾ Die IR.-Spektren, welche auf einem *Perkin-Elmer*-IR.-Spektrophotometer aufgenommen wurden, verdanken wir Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Labhart, CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

³⁾ IR.-Spektren der etwas weniger reinen Isomeren IIa wurden bereits von E. L. Bennett & C. Niemann aufgenommen, vgl. J. Amer. chem. Soc. **74**, 5076 (1952).

⁴⁾ Durch Vergleich mit dem IR.-Spektrum von authentischem 1,2-Dibromcyclohexan konnte die Anwesenheit dieser Verbindung ausgeschlossen werden.

⁵⁾ M. B. Rothstein, l. c., erhielt bei der Umsetzung von Chinit bzw. Resorcit mit HBr sowie mit PBr₃ in Chloroform ein nicht kristallisierbares Öl, welches er ebenfalls als Gemisch isomerer 1,3-Dibromcyclohexane ansprach.

⁶⁾ A. von Baeyer, Liebigs Ann. Chem. **278**, 88 (1894).

⁷⁾ L. N. Owen & P. A. Robins, J. chem. Soc. **1949**, 320.

⁸⁾ W. Kwestroo, F. A. Meijer & E. Havinga, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **73**, 717 (1954).

69°, welches bei der Eliminierung mit Zink ebenfalls Diallyl liefert, kann somit nur die Struktur eines 1,4-cis-Dijodcyclohexans (IIb) zukommen. Wir gewannen diese beiden Isomeren durch Umsatz von Chinitgemisch mit Jod und Phosphor.

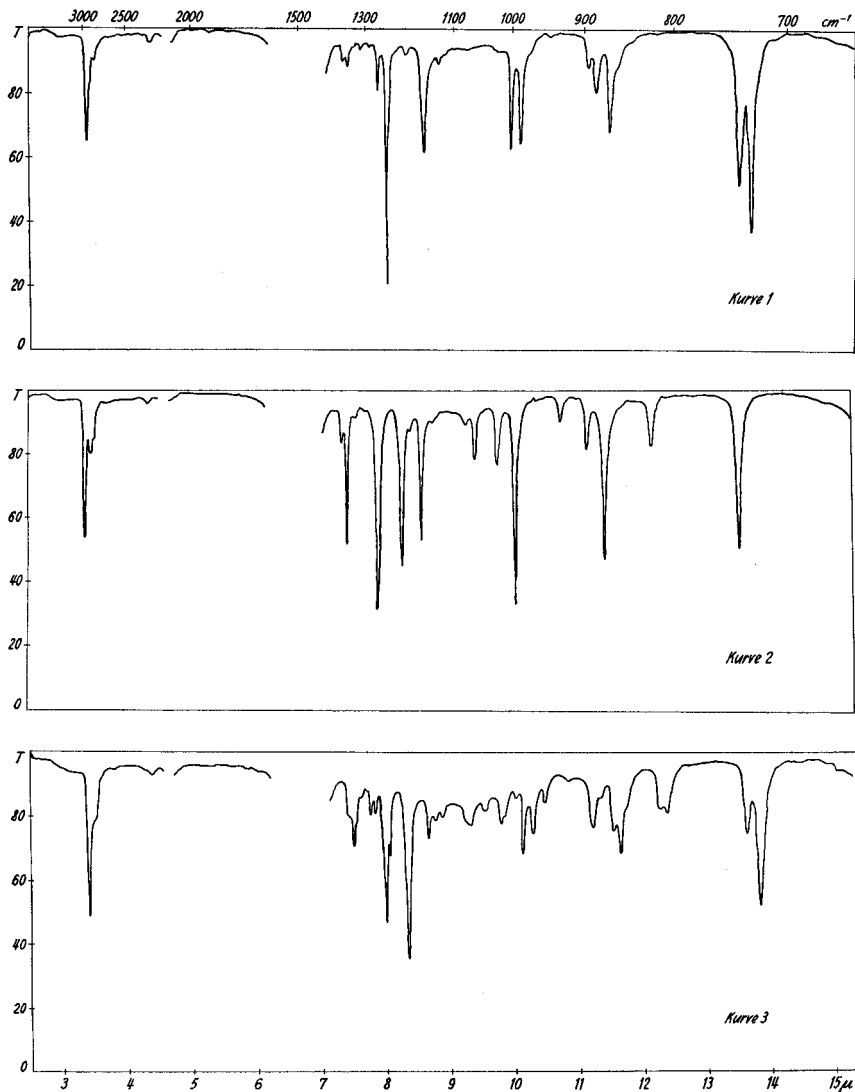


Fig. 1.

IR.-Absorptionsspektren in CS_2 .

Kurve 1. trans-1,4-Dibromcyclohexan.

Kurve 2. cis-1,4-Dibromcyclohexan.

Kurve 3. Gemisch isomerer 1,3- und 1,4-Dibromcyclohexane.

Experimenteller Teil.

Die Smp. wurden auf einem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze $\pm 1^\circ$.

Cis- und trans-1,4-Cyclohexandiol. Diese beiden Verbindungen wurden in Anlehnung an die Vorschriften von L. N. Owen & P. A. Robins¹⁾ sowie von T. D. Perrine & W. C. White²⁾ hergestellt.

110 g Hydrochinon, 110 ml Methanol und ca. 7 g Raney-Nickel der Aktivität W 7³⁾ wurden in einem Schüttel-Hydrierautoklaven bei einem Fülldruck von 100 Atm. 20 Std. bei 100–120° hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die farblose Lösung eingedampft und das zurückbleibende Chinitgemisch vom Smp. 98–100°⁴⁾, Sdp.₁₁ 138–139°, direkt weiterverarbeitet.

150 g des obigen Chinitgemisches wurden mit 750 g Acetanhydrid 4 Std. unter Rückfluss erhitzt und die Lösung anschliessend eingedampft. Aus einer Lösung des gelblichen, öligen Rückstandes in 150 ml heissem Aceton schied sich nach 16stündigem Stehen bei 0° die Hauptmenge des trans-Diacetates aus und betrug nach dem Umlösen aus 200 ml Methanol 121 g, Smp. 104,5–105°⁵⁾ (zwischen 80 und 100° wandeln sich die stäbchenförmigen Kristalle in Prismen um). Die obige acetonische Mutterlauge wurde eingedampft und der Rückstand in 37,5 ml Benzol und 75 ml Petroläther aufgenommen. Die Lösung wurde auf 0° gekühlt und mit reinem trans-Diacetat geimpft. Nach 5 Std. hatten sich weitere 15 g trans-Diacetat vom Smp. 104,5–105° ausgeschieden. Insgesamt wurden also 136 g (52,5%) trans-Diacetat erhalten. Die Mutterlauge wurde eingedampft und der Rückstand destilliert, wobei 108 g Isomerengemisch vom Sdp. 128–129°/13 mm übergingen. Dieses wurde in 160 ml Petroläther (Sdp. 40–60°) gelöst, auf 0° gekühlt, mit cis-Diacetat geimpft und 14 Std. bei 0° stengelassen. Aus dem abgeschiedenen und abgenutzten Kristallgemisch konnten die grossen, prismenförmigen Kristalle des cis-Diacetates mit einer Pincette herausgelesen werden. Diese wurden wieder in Petroläther gelöst und die Lösung auf 0° gekühlt. Die bald einsetzende Kristallisation des cis-Diacetates wurde genau verfolgt und dieses abgenutzt, sobald die stäbchenförmigen Kristalle des trans-Diacetates auszufallen begannen. Auf diese Weise wurden insgesamt 70 g (27%) des cis-Diacetates, Smp. 38–40°⁶⁾, erhalten.

Trans-1,4-Cyclohexandiol. 50 g trans-Diacetat wurden mit einer Lösung von 0,1 g Natrium in 100 ml abs. Methanol versetzt und die Lösung unter gelegentlichem Schütteln 36 Std. stengelassen. Dann wurde zur Hälfte eingedampft, mit 100 ml Äther versetzt und auf 0° gekühlt, wobei 26 g (90%) trans-Diol vom Smp. 140–141°⁷⁾ ausfielen.

Cis-1,4-Cyclohexandiol. Eine analog mit dem cis-Diacetat durchgeführte Umesterung lieferte das cis-Diol vom Smp. 113–114°⁸⁾, Ausbeute 87%.

Cis- und trans-1,4-Dibromcyclohexan. a) *Aus einem Isomerengemisch von 1,4-Cyclohexandiol:* In 200 g des durch Hydrierung von Hydrochinon erhaltenen Chinitgemisches wurden unter kräftigem Rühren bei Zimmertemperatur 500 g Phosphortribromid im Laufe von 1½ Std. so eintropfen gelassen, dass die HBr-Entwicklung nicht

¹⁾ J. chem. Soc. **1949**, 320.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **69**, 1542 (1947).

³⁾ H. Adkins & H. R. Billica, J. Amer. chem. Soc. **70**, 695 (1948).

⁴⁾ Auf Grund des Smp.-Diagramms von R. C. Olberg, H. Pines & V. N. Ipatieff, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1096 (1944), enthält das Gemisch ungefähr gleichviel cis- und trans-1,4-Cyclohexandiol.

⁵⁾ Lit.-Smp. 101–102°, siehe Fussnote ⁴⁾.

⁶⁾ T. D. Perrine & W. C. White, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1542 (1947), geben einen Smp. 41,25° an.

⁷⁾ L. N. Owen & P. A. Robins, J. chem. Soc. **1949**, 320, geben ebenfalls den Smp. 141° an.

⁸⁾ J. Coops, J. W. Dienske & A. Aten, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 303 (1938), geben für die Verbindung einen Smp. 112° an.

zu stürmisch verlief. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich dabei. Anschliessend wurde das braungefärbte, ölige Reaktionsgemisch unter weiterem Rühren 14 Std. auf 80° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit Eiswasser zersetzt und das Dibromidgemisch in 800 ml Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde mit verd. Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die Destillation des öligen Rückstandes bei 11 mm lieferte 40,9 g einer Fraktion a), Sdp. 48–102° sowie 290,0 g einer Fraktion b), Sdp. 102–107°.

Die Fraktion a) wurde nochmals in einer 30 cm langen *Vigreux*-Kolonne fraktioniert, wobei 11,2 g 4-Bromcyclohexen, Sdp. 48°/11 mm¹⁾, n_D^{23} 1,5168, erhalten wurden. Die höhersiedenden Anteile bestanden grösstenteils aus Cyclohexandibromid-Gemisch. Das 4-Bromcyclohexen wurde durch wässrige KMnO_4 -Lösung oxydiert. Zur Charakterisierung wurde es mit einer Lösung von Brom in CCl_4 bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt und das erhaltene 1,3,4-Tribromcyclohexan destilliert, Sdp. 148°/12 mm, n_D^{22} 1,5943.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{Br}_3$ (320,88) Ber. C 22,46 H 2,83% Gef. C 22,64 H 3,03%

Obige Fraktion b), Sdp. 102–107°/11 mm, schied nach vierstündigem Stehen bei Zimmertemperatur 18,0 g (4,3%) hauptsächlich aus dem trans-1,4-Dibromid bestehende Kristalle aus. Diese wurden vom Öl abfiltriert und mehrmals aus Äther umkristallisiert, wobei reines *trans*-Dibromid in Form von Prismen, Smp. 113–114°²⁾, erhalten wurde.

Aus obigem Öl kristallisierten bei –15° 145,0 g (35%) einer hauptsächlich aus dem cis-Dibromid bestehenden Fraktion vom Smp. 38–46° aus. Auf Grund des Smp.-Diagramms enthielt diese noch ca. 20% trans-Dibromid.

Das noch verbleibende, aus verschiedenen isomeren Dibromiden bestehende Öl, 129 g, wurde bei 12 mm destilliert und siedete zwischen 100 und 104,5°. Die Fraktion vom Sdp. 103–104°/12 mm, n_D^{23} 1,5484, wurde für die Verbrennungs- und IR.-Analyse verwendet.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (241,97) Ber. C 29,78 H 4,17% Gef. C 29,97 H 4,47%

Auf Grund dieser Analysen enthält diese Fraktion ca. 25% cis- und 25% trans-1,4-Dibromcyclohexan neben ca. 50% eines aus den isomeren 1,3-Dibromcyclohexanen bestehenden Gemisches.

Das obige, durch trans-Dibromid verunreinigte cis-Dibromid vom Smp. 38–46° wurde durch Fraktionierung in einer 30 cm langen *Vigreux*-Kolonne weiter gereinigt. Nach einem noch trans-Dibromid enthaltenden Vorlauf, Sdp. 103–110°/11 mm, destillierte das reine *cis*-Dibromid bei 110–112°/11 mm. Dieses kristallisierte aus Petroläther in Nadeln vom Smp. 50,0–50,5°³⁾.

b) Aus *cis*-1,4-Cyclohexandiol. 5,0 g cis-Diol, Smp. 113–114°, wurden mit 12,5 g Phosphortribromid 16 Std. auf 80° erhitzt und anschliessend vorsichtig mit Eiswasser behandelt. Das sich ausscheidende Öl wurde in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit verd. Sodalösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wurde bei 11 mm destilliert und lieferte 2,5 g eines hauptsächlich aus 4-Bromcyclohexen bestehenden Vorlaufes, Sdp. 60–105°, und 4,9 g einer Fraktion Sdp. 105–110°. Bei –15° schieden sich aus letzterer 2,4 g (23%) hauptsächlich aus dem cis-Dibromid bestehende Kristalle vom Smp. 38–46° aus. Das verbleibende Öl enthielt noch grössere Mengen des trans-Dibromides.

c) Aus *trans*-1,4-Cyclohexandiol. 5,0 g trans-Diol, Smp. 140–141°, wurden wie unter b) mit 12,5 g PBr_3 behandelt. Die Destillation bei 11 mm ergab neben 3,3 g eines

¹⁾ Nach W. Sobecki, Ber. deutsch. chem. Ges. **43**, 1038 (1910), siedet diese Verbindung bei 160–163° unter gewöhnlichem Druck.

²⁾ Für trans-1,4-Dibromcyclohexan, welches in der Literatur mehrmals beschrieben worden ist, wird als höchster Smp. 114° angegeben, siehe N. D. Zelinsky & K. A. Kozeschkow, l. c.: A. W. Chapman, J. chem. Soc. **1934**, 1550.

³⁾ Für diese Verbindung wird in der Literatur als höchster Wert ein Smp. 49° angegeben, siehe S. Furberg & O. Hassel, Acta Chem. Scand. **6**, 1300 (1952).

hauptsächlich aus 4-Bromcyclohexen bestehenden Vorlaufes 4,2 g einer Fraktion vom Sdp. 105–109°. Daraus schieden sich beim Stehen bei 20° 0,9 g (9%) Kristalle vom Smp. 80–110°, welche hauptsächlich das trans-Isomere enthielten, aus. Das davon abgetrennte Öl lieferte beim Stehen bei –15° 1,2 g (11,5%) Kristalle, Smp. 38–42°, welche hauptsächlich aus dem cis-Dibromid bestanden.

Cis- und trans-1,4-Dijodcyclohexan. Ein Gemisch von 100 g 1,4-Cyclohexandiol (cis- und trans-) und 200 g Jod wurde in einem mit Rührer versehenen Rundkolben mit 2 g rotem Phosphor versetzt und die Reaktion durch Erhitzen mit einer Flamme in Gang gesetzt. Unter gutem Rühren wurden nun 16 g Phosphor derart zugegeben, dass die Reaktion nicht zu stürmisch verlief. Nachdem diese abgeklungen war, wurde noch 4 Std. mit einem Ölbad auf 80–90° erhitzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch in Chloroform aufgenommen, vom unverbrauchten Phosphor abfiltriert, mit 2-n. Sodalösung, 5-proz. Thiosulfatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Aus dem braungefärbten, öligen Rückstand (184,8 g) schieden sich nach 14-stündigem Stehen bei –15° 84,5 g Kristalle aus, die vom nicht mehr kristallisierbaren Öl abfiltriert wurden.

Von diesem aus cis- und trans-1,4-Dijodid bestehenden Kristallgemisch wurde eine heiss gesättigte Lösung in Aceton hergestellt und auf 0° gekühlt, wobei fast ausschliesslich trans-Dijodid (45 g) auskristallisierte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform wurden Blättchen vom Smp. 142–143°¹⁾ erhalten, welche sich am Lichte rasch gelb färbten.

$C_6H_{10}J_2$ (335,98) Ber. C 21,45 H 3,00% Gef. C 21,12 H 3,08%

Obige acetonische Mutterlauge wurde eingedampft und der hauptsächlich aus dem cis-1,4-Dijodid bestehende Rückstand mehrmals aus Chloroform umkristallisiert. Prismen vom Smp. 67–70°²⁾.

$C_6H_{10}J_2$ (335,98) Ber. C 21,45 H 3,00% Gef. C 21,33 H 3,28%

Reaktion von Natrium mit cis-1,4-Dibromcyclohexan. Die Reaktion wurde in einem Vierhals-Kolben mit eingeschlipfem Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr ausgeführt. An das obere Ende des Rückflusskühlers wurden zwei hintereinander geschaltete, mit Trockeneis-Aceton gekühlte Kältefallen angeschlossen. In den Kolben wurden 130 ml abs. Dekalin und 40 g blank geschnittenes Natrium eingefüllt und das Gemisch unter Rühren und Einleiten eines schwachen, mit Pyrogallol-Lösung und konz. Schwefelsäure behandelten Stickstoffstromes mit einem Ölbad auf 200° geheizt. Dann wurde unter weiterem kräftigem Rühren eine Lösung von 100 g cis-Dibromid vom Smp. 38–46°³⁾ in 420 ml Dekalin im Laufe von 2 Std. zum geschmolzenen, fein pulverisierten Natrium zugetropft, wobei weiterhin ein schwacher N_2 -Strom durch die Reaktionslösung geleitet wurde. Nach einer weiteren siebenstündigen Reaktionszeit bei einer Ölbadtemperatur von 200–210° wurde der Kühler mitsamt den Kältefallen abgenommen und das leichtflüchtige Material aus dem Kolben in eine gekühlte Vorlage abdestilliert. Dieses (12,9 g) und das in den Kältefallen kondensierte Material (9,5 g) betragen zusammen 22,4 g, was einer Ausbeute von 67%, berechnet auf C_6H_{10} , entspricht. Die beiden Anteile wurden getrennt aufgearbeitet.

Das aus dem Reaktionsgemisch abdestillierte leichtflüchtige Material (12,9 g) wurde durch eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert und folgende Fraktionen aufgefangen: a) 1,2 g, Sdp. 50–75,5°, n_D^{23} 1,4402, bestand grösstenteils aus Diallyl; b) 4,3 g, Sdp. 75,5–76,5°, n_D^{23} 1,4607; c) 4,8 g, Sdp. 76,5–78°, n_D^{23} 1,4688; d) 2,5 g, Sdp. 78°, n_D^{23} 1,4688, $\lambda_{\max}$ 227 m μ .

¹⁾ J. G. Gudmundsen & O. Hassel, Z. physikal. Chem. **40 B**, 326 (1938), geben einen Smp. 142° für das trans-Dijodid an.

²⁾ L. N. Owen & P. A. Robins, J. chem. Soc. **1949**, 320, geben einen Smp. 68–69° an.

³⁾ Enthält nach Smp.-Diagramm noch ca. 20% trans-Dibromid.

Die Fraktionen b), c) und d) wurden vereinigt und unter Eiskühlung mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt, dann wurde aus dem Reaktionsgemisch das leichtflüchtige Material herausdestilliert, 5,4 g, Sdp. 78–110°, n_D^{20} 1,4858. Dieses bestand auf Grund des UV.-Spektrums zum grössten Teil aus Benzol. Ferner lieferte die Nitrierung mit einem Gemisch von konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure und Giessen auf Eis m-Dinitrobenzol, Smp. 90–91°, in 75-proz. Ausbeute.

Der schwerer flüchtige Anteil des Bromierungsgemisches wurde bei 12 mm destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden: 1. 0,7 g, Sdp. 70–100°: Gemisch aus Benzol und 1,2-Dibromcyclohexan; 2. 4,8 g, Sdp. 100–103,5, n_D^{24} 1,5500, 1,2-Dibromcyclohexan; 3. 1,8 g, Sdp. 103,5–105°, n_D^{24} 1,5538, dieselbe Verbindung; 4. 1,1 g einer Zwischenfraktion, Sdp. 105–150°; 5. 1,8 g, Sdp. 150–178°, n_D^{24} 1,5848, grösstenteils 2,3,4,5-Tetrabromhexan. Der Kolbenrückstand, 0,5 g, bestand aus dem Tetrabromid des Diallyls.

Die 1,2-Dibromcyclohexan-Fraktion wurde nochmals destilliert, Sdp. 94–95°/12 mm¹⁾, n_D^{24} 1,5492.

$C_6H_{10}Br_2$ (241,97) Ber. C 29,78 H 4,17% Gef. C 30,00 H 4,46%

Das 2,3,4,5-Tetrabromhexan der Fraktion 5 kristallisierte nach einigem Stehen und wurde aus Chloroform umkristallisiert, Smp. 186–187°, Misch-Smp. mit authentischem Material ohne Depression.

Der Inhalt der Kältefallen (9,5 g) wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei die Hauptmenge des Diallyls, 1,2 g, zwischen 50 und 60° überging. Bei 68–76° destillierte die Hauptmenge des 1,3-Cyclohexadiens, 2,4 g, n_D^{24} 1,4418.

Die Diallyl-Fraktion wurde bei 0° bromiert und lieferte 3,1 g (70%) eines Gemisches der Meso- und Racemform des Diallyltetrabromides, welches aus Äther als mikrokristallines Pulver, Smp. 45–58°²⁾, kristallisierte. Die 1,3-Cyclohexadien-Fraktion gab mit konz. H_2SO_4 die charakteristische dunkelblauviolette Farbreaktion³⁾ und zeigte die beschriebene UV.-Lichtabsorption bei 256 $m\mu$ ⁴⁾. Zudem wurde mit Maleinsäureanhydrid ein Addukt erhalten: feine Nadeln aus Äther-Petroläther, Smp. 148°⁵⁾.

! Reaktion von Natrium mit trans-1,4-Dibromcyclohexan. Die Umsetzung des trans-Dibromides, Smp. 114°, mit Natrium in Dekalin und die Auftrennung und Identifizierung des leichtflüchtigen Anteils (Ausbeute ca. 62%) erfolgte wie beim cis-Dibromid. Er enthielt neben grösseren Mengen Benzol, Cyclohexen und Diallyl kleine Mengen 2,4-Hexadien und 1,3-Cyclohexadien.

Reaktion von Zink mit cis-1,4-Dibromcyclohexan. Eine Lösung von 84,5 g cis-Dibromid, Smp. 38–46°, in 260 ml abs. Dioxan wurde mit 110 g Zinkstaub versetzt und 7 Std. unter Durchleiten eines schwachen N_2 -Stromes unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde dann wasserdampfdestilliert und die aufgefundenen Fraktionen von je 20 ml so mit Wasser verdünnt, dass sich die gelösten Kohlenwasserstoffe vollständig abschieden. Letztere wurden im Scheidetrichter abgetrennt, vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Die Ausbeute an leichtflüchtigem Material betrug 21,8 g (78%).

Dieses wurde unter gewöhnlichem Druck fraktioniert: 1. 10,5 g, Sdp. 58–60°, n_D^{20} 1,4057; 2. 2,4 g, Sdp. 60–61°, n_D^{20} 1,4056; 3. 2,4 g, Sdp. 61–70°, n_D^{20} 1,4118; 4. 1,3 g, Sdp. 70–80°, n_D^{20} 1,4302; 5. 3,0 g, Sdp. 80–81°, n_D^{20} 1,4408; 6. 0,9 g, Sdp. 81°, n_D^{20} 1,4423; höhersiedend 1,2 g, n_D^{20} 1,4590.

¹⁾ S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2792 (1942), gibt für diese Verbindung einen Sdp._{13 mm} 99,6–99,9° an.

²⁾ G. Ciamician & F. Anderlini, Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 2497 (1889).

³⁾ C. Harries & W. Antoni, Liebigs Ann. Chem. **328**, 88 (1903).

⁴⁾ E. A. Braude, Annual Reports **42**, 105 (1945).

⁵⁾ O. Diels & K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **460**, 115 (1928).

Die Fraktionen 1 bis 3 wurden vereinigt (15,3 g, 70%) und lieferten praktisch reines Diallyl. Die Fraktionen 4 bis 6, welche hauptsächlich aus Cyclohexen und 1,3-¹) sowie 1,4-Cyclohexadien bestanden, wurden mit dem höhersiedenden Anteil vereinigt und unter Kühlung bromiert. Die Destillation des Reaktionsproduktes bei 11 mm lieferte folgende Fraktionen: a) 5,1 g, Sdp. 60–110°, n_D^{19} 1,5480; b) 0,3 g, Sdp. 110–160°; c) 1,3 g, Sdp. 160–178°, teils kristallin.

Fraktion a) wurde nochmals destilliert, Sdp. 93–93,5°/11 mm, n_D^{20} 1,5512, und erwies sich auf Grund des IR.-Spektrums als 1,2-Dibromcyclohexan. Kristallisation der Fraktion c) aus Chloroform lieferte das Isomerengemisch des 1,2,4,5-Tetrabromcyclohexans²), Smp. 178–185°.

$C_6H_8Br_4$ (399,78) Ber. C 18,02 H 2,02% Gef. C 17,90 H 2,13%

Reaktion von Zink mit trans-1,4-Dibromcyclohexan. Die Umsetzung des trans-Dibromides, Smp. 114°, mit Zink in Dioxan erfolgte wie beim cis-Dibromid und lieferte ca. 75% leichtflüchtiges Material. Dieses bestand aus Diallyl und Cyclohexen neben geringen Mengen 1,4-Cyclohexadien.

Reaktion von Zink mit cis-1,4-Dijodcyclohexan. Eine Lösung von 82 g cis-Dijodid, Smp. 61–69°, in 250 ml abs. Dioxan wurde mit 106 g Zinkstaub 7 Std. unter Durchleiten eines schwachen N_2 -Stromes unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf destilliert und die aufgefangenen Fraktionen von je 20 ml mit Wasser verdünnt. Die abgeschiedenen oberen Schichten wurden abgetrennt, vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Ausbeute an leichtflüchtigem Material 13,6 g (69%).

Die Destillation unter gewöhnlichem Druck lieferte ca. 12 g (88%) Diallyl, Sdp. 58–63°, und 1,0 g höhersiedendes Material. Letzteres wurde bei 0° bromiert und bei 11 mm destilliert. Nach einem geringen Vorlauf von Dioxan wurden 0,3 g trans-1,2-Dibromcyclohexan, Sdp. 92–94°, n_D^{24} 1,5448, erhalten. Der teils kristalline Destillationsrückstand lieferte beim Umlösen aus Chloroform ein Isomerengemisch von 1,2,4,5-Tetrabromcyclohexan²) in kleinen Prismen, Smp. 182–185°.

Reaktion von Zink mit trans-1,4-Dijodcyclohexan. Die analoge Umsetzung des trans-Dijodides, Smp. 140–143°, lieferte 76% an leichtflüchtigem Material, das neben ca. 88% Diallyl geringe Mengen Cyclohexen und 1,4-Cyclohexadien enthielt.

Reaktion von Zink mit 1,4-Dibrombutan. a) *In Dioxan*. In einem mit Rührer, Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr versehenen Kolben wurden 99 g 1,4-Dibrombutan (Sdp. 81–83°/15 mm) mit 260 ml abs. Dioxan, 120 g Zinkstaub und 0,7 g wasserfreiem Zinkchlorid versetzt. Das Gemisch wurde in einem Ölbad von 120–130° unter Rühren zum Sieden erhitzt und die gebildeten leichtflüchtigen Produkte mittels eines getrockneten N_2 -Stromes durch eine an den Kühler angeschlossene Absorptionsanlage geleitet. Diese bestand aus einer mit Trockeneis-Aceton gekühlten Kältefalle und zwei Waschflaschen, die jede eine Lösung von 9,25 g Brom in 75 ml Chloroform enthielten.

Nachdem sich die Bromlösungen in den beiden Waschflaschen entfärbt hatten (20 Std.), wurde die Reaktion unterbrochen, der Inhalt beider Waschflaschen vereinigt und das Chloroform durch eine mit Raschig-Ringen gefüllte Kolonne abdestilliert. Der gelbgefärbte, ölige Rückstand (20,2 g) wurde unter gewöhnlichem Druck durch eine 30 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Nach einem hauptsächlich aus Chloroform bestehenden Vorlauf (1,1 g) wurden 17,1 g Äthylenbromid, Sdp. 130–135°, n_D^{26} 1,5314, erhalten, was einer Äthylenbildung von 2,5 g (10%) entspricht. Eine Probe der Hauptfraktion wurde mit Thioharnstoff in 2-Bromäthylisothiuronium-bromid übergeführt, dessen Pikrat bei 260–262° (Zers.) schmolz und mit dem analogen Derivat von authentischem Äthylenbromid, Smp. 260–262°³) keine Depression ergab.

¹) Dieses war an der starken Absorptionsbande bei 256 $m\mu$ erkenntlich.

²) J. P. Wibaut & F. A. Haak, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **67**, 85 (1948).

³) E. L. Brown & N. Campbell, J. chem. Soc. **1937**, 1699.

Das bei der obigen Reaktion von 1,4-Dibrombutan mit Zink in der Kältefalle kondensierte, hauptsächlich aus 1-Buten bestehende Material (ca. 1 g) siedete vor Erreichung der Raumtemperatur und wurde in eine Lösung von Brom in Chloroform hineindestilliert, wobei sich die Lösung entfärbte. Das Chloroform wurde auf dem Dampfbad abgedampft und der ölige Rückstand unter gewöhnlichem Druck destilliert. Die Hauptmenge, 1,0 g, siedete bei 162–164°, n_D^{25} 1,5118, und erwies sich mit 1,2-Dibrombutan identisch.

Die im Reaktionskolben verbliebene Dioxanlösung wurde vom Zink abfiltriert und mit Wasserdampf destilliert; die vom Wasser abgetrennte organische Schicht wurde über Natriumsulfat getrocknet und destilliert, wobei folgende Fraktionen aufgefangen wurden: a) 1,3 g, Sdp. 75–98°; b) 7,4 g, Sdp. 98–104°; bei 13 mm wurden erhalten: c) 1,3 g, Sdp. 50–77°; d) 22,7 g, Sdp. 77–85°.

Die Fraktionen a) und b) waren gegen Brom gesättigt und lieferten bei erneuter Destillation reines Butylbromid, Sdp. 97–98°, n_D^{21} 1,4270; Isothiuroniumpikrat, Smp. bzw. Misch-Smp. mit dem authentischen Derivat 177–178°¹⁾. Die Fraktionen c) und d) wurden vereinigt und ergaben bei der Destillation 1,4-Dibrombutan, Sdp. 81–83°/15 mm.

b) *Ohne Lösungsmittel.* Ein Gemisch von 20 g (0,093 Mol) 1,4-Dibrombutan und 4 g (0,061 Grammatom) Zinkstaub wurden in der oben beschriebenen Apparatur unter Rühren innert 10 Min. auf 150° ± 2° (Ölbadtemperatur) aufgeheizt und das gebildete Äthylen mit Stickstoff durch eine Kältefalle und fünf hintereinander angeordnete Waschflaschen, welche je 1 g Brom in 50 ml Chloroform enthielten, geleitet. Die Lösungen in den ersten drei Waschflaschen entfärbten sich jeweils innert 120 bis 135 Min. Die Lösungen in den restlichen Flaschen entfärbten sich nicht mehr, so dass die Reaktion nach insgesamt 5 Std. abgebrochen wurde.

Die Chloroformlösungen wurden vereinigt und wie beschrieben aufgearbeitet, wobei jeweils ca. 3,5 g Äthylenbromid gewonnen wurden. Dies entspricht der Bildung von 0,52 g (15%) Äthylen bezogen auf eingesetzten Zinkstaub.

Der Inhalt der Kältefalle bestand hauptsächlich aus Butylbromid, das als Pikrat der entsprechenden Isothiuroniumverbindung identifiziert wurde.

Der Inhalt des Reaktionskolbens wurde mit Wasser versetzt, filtriert und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat liessen sich 7,1 g 1,4-Dibrombutan, Sdp. 76°/15 mm, n_D^{23} 1,5153, zurückgewinnen.

Reaktion von Zink mit 1,4-Dijodbutan. a) *In Dioxan.* Eine Lösung von 98,3 g 1,4-Dijodbutan²⁾, Sdp. 124–127°/15 mm, in 180 ml abs. Dioxan wurde mit 84 g Zinkstaub unter Zusatz von 0,5 g wasserfreiem Zinkchlorid wie im vorigen Versuch umgesetzt und die Reaktion nach 24 Std. unterbrochen. Die noch bromhaltigen Lösungen der Waschflaschen wurden vereinigt, mit 10-proz. Thiosulfatlösung, 2-n. Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft.

Die Destillation des öligen Rückstandes lieferte 2,9 g Äthylenbromid, was der Bildung von 0,43 g (2,4%) Äthylen entspricht.

Beim Versetzen der im Reaktionskolben verbliebenen Dioxanlösung mit Wasser trat eine stürmische Gasentwicklung ein (vermutlich Butan oder 1-Buten), was auf die Zersetzung einer Organozink-Verbindung schliessen lässt. Die Wasserdampfdestillation lieferte weder leichtflüchtiges Material noch Ausgangsmaterial. Die Kältefalle enthielt ebenfalls kein leichtflüchtiges Material.

Bei einem analogen Versuch mit 98,8 g 1,4-Dichlorbutan, Sdp. 154–155°, in 400 ml abs. Dioxan, 203 g Zinkstaub und 1,2 g wasserfreiem Zinkchlorid hatte sich nach 20 Std. kein Äthylen gebildet. Durch Wasserdampfdestillation der Dioxanlösung konnte das Ausgangsmaterial praktisch quantitativ zurückgewonnen werden.

¹⁾ E. L. Brown & N. Campbell, J. chem. Soc. 1937, 1699.

²⁾ Organic Syntheses, 30, 33 (1950).

b) *Ohne Lösungsmittel*. Ein Gemisch von 18,6 g (0,060 Mol) 1,4-Dijodbutan und 2,6 g (0,040 Grammatom) Zinkstaub wurde in der oben beschriebenen Apparatur unter Rühren innerhalb von 10 Min. auf $150^{\circ} \pm 2^{\circ}$ (Ölbadtemperatur) aufgeheizt und das gebildete Äthylen mit Stickstoff durch fünf Waschflaschen, welche je 0,2 g Brom in 50 ml Chloroform enthielten, geleitet. Die Reaktion wurde nach 8,5 Std. unterbrochen, nachdem ca. 1 g Brom verbraucht worden war, was der Bildung von 0,175 g (7,8%) Äthylen, bezogen auf eingesetztes Zink, entspricht.

Bei einem analogen Versuch mit 20 g 1,4-Dichlorbutan und 6,75 g Zinkstaub unter gleichen Bedingungen hatte sich nach 5,5 Std. kein Äthylen gebildet. Übliche Aufarbeitung lieferte das Ausgangsmaterial quantitativ zurück.

SUMMARY.

A number of 1,4-elimination reactions proceeding with concomitant fragmentation according to scheme (1) are reviewed. It is pointed out that one of the simplest cases of this mechanistic type has hitherto remained unnoticed, viz. the elimination of halogen from saturated 1,4-dihalides with formation of two olefinic bonds according to scheme (11).

This kind of reaction is shown to occur. Thus treatment of the *cis* and *trans* isomers of 1,4-dibromo- and diiodocyclohexane with zinc in boiling dioxane affords high yields of diallyl. The elimination of halogen from 1,4-dihalobutanes proceeds less readily and in lower yields. A possible cause of this difference in reactivity is discussed.

The formation of diallyl from *cis* 1,4-dibromo- and diiodocyclohexane provides chemical evidence for the structure and configuration of these dihalides.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

73. Carotinoidsynthesen XV¹⁾.

Kristallisiertes *d,l*- α -Carotin

von C. H. Eugster und P. Karrer.

(I. III. 55.)

Wenn man Octen-(4)-dion-(2,7) mit einer Mischung zweier verschiedener Acetylenverbindungen kondensiert, erhält man nach partieller Hydrierung und Wasserabspaltung alle drei zu erwartenden Polyene. Auf diese Weise erhielten wir bei Verwendung der Acetylenverbindungen I und II *d,l*- α -Carotin²⁾ und von I und III γ -Carotin³⁾.

Mengenmässig tritt das gesuchte unsymmetrische Carotin hinter den symmetrisch gebauten Farbstoffen zurück. Bei der Synthese des

¹⁾ XIV. Mitteilung Helv. **36**, 1783 (1953).

²⁾ Helv. **33**, 1952 (1950).

³⁾ Helv. **36**, 1783 (1953).