

421. L. Michaelis: Bromiren der aromatischen Hydrazine und Amine.

[Aus dem I. Berliner Chemischen Universitäts Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. August.)

Vor einiger Zeit fand Hr. Prof. Fischer, dass das Acetylphenylhydrazin direct bromirt werden könne, wenn dasselbe in rauchender Salzsäure gelöst ist¹⁾. Die Verfolgung dieser Beobachtung, welche er mir übertrug, hat ergeben, dass starke Salzsäure im Allgemeinen die directe Bromirung der aromatischen Hydrazine ermöglicht und auch diejenige der Amine öfters erleichtert. Bei den Hydrazinen wirkt das Brom zunächst substituiren, hinterher aber auch oxydiren auf die Hydrazingruppe. Man erhält infolgedessen in allen später erwähnten Fällen neben der bromirten Base den entsprechenden bromirten Diazokörper. So liefert das Phenylhydrazin unter den später mitgetheilten Bedingungen neben *p*-Bromphenylhydrazin das *p*-Bromdiazobenzol. Das letztere lässt sich aber leicht in bekannter Weise zum Hydrazin reduciren und so ist es denn möglich, den grössten Theil der ursprünglichen Base in das Bromderivat zu verwandeln. Aehnlich verhält sich das Acetylphenylhydrazin, nur nimmt dasselbe auffallender Weise 2 Brom auf; neben Dibromacetylphenylhydrazin entsteht Dibromdiazobenzol.

Bei den einfachen aromatischen Hydrazinen sucht Brom mit Vorliebe die Para-Stellung auf.

Die schützende Wirkung der Salzsäure bewährte sich auch bei den Naphtylaminen, deren Bromderivate man bisher nur mit Hülfe der Acetverbindungen erhalten hat.

Phenylhydrazin.

20 g käufliches Phenylhydrazin werden in 200 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 eingegossen und das abgeschiedene Salz in der Flüssigkeit gleichmässig vertheilt. Man kühlt nun auf 0° ab und lässt unter starker Bewegung der Flüssigkeit in 10—15 Minuten 22.5 g Brom eintropfen. Dasselbe verschwindet sofort und das suspendirte Phenylhydrazinchlorhydrat geht zum Theil als Diazokörper in Lösung, zum anderen Theil verwandelt es sich in das ebenfalls sehr schwer lösliche *p*-Bromphenylhydrazinchlorhydrat. Das letztere wird nach 24 Stunden auf Glaswolle mit der Saugpumpe filtrirt und mit wenig kalter, starker Salzsäure gewaschen, dann in Wasser gelöst und durch Natronlauge zersetzt. Die Base scheidet sich dabei in festen, krystallinischen Flocken ab, welche mit Aether extrahirt und nach Verdampfen des letzteren aus heissem Wasser umkristallisiert werden.

¹⁾ Fischer, Ann. d. Chem. 272, 214. Ann.

Die salzaure Mutterlauge enthält Bromdiazobenzolchlorid, wie später bewiesen wird.

Handelt es sich um die Darstellung von Bromphenylhydrazin, so trägt man in dieselbe ohne besondere Vorsicht 60 g käufliches Zinnchlorür ein. Dasselbe löst sich sofort und es entsteht ein neuer starker Niederschlag von salzaurem Bromphenylhydrazin, z. T. als Zinndoppelsalz. Der Niederschlag wird ebenfalls filtrirt, mit starker Salzsäure gewaschen und daraus durch überschüssiges Alkali die Base abgeschieden und in der obigen Weise gereinigt.

Die Gesamtausbeute an *p*-Bromphenylhydrazin betrug durchschnittlich 80 pCt vom Gewicht des Phenylhydrazins und ungefähr die Hälfte davon wurde bei der ersten Operation gewonnen.

Die Base wurde durch den Schmelzpunkt (gef. 107° unk.) und durch die Analyse mit dem von Neufeld¹⁾ aus *p*-Bromanilin dargestellten *p*-Bromphenylhydrazin identifizirt.

Analyse: Ber. für $C_6H_4BrN_2H_3$.

Procente: Br 42.79.

» » 42.83.

Zur genaueren Charakterisirung wurde noch das Acylderivat und die Verbindung mit der Arabinose dargestellt. Die erstere entsteht durch Auflösen der Base in der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch ab. Sie krystallisiert aus wenig Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 167° (uncorr.), die in Wasser, selbst heissem, sehr schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_6H_4BrN_2H_2C_2H_3O$.

Procente: Br 34.93.

Gef. » » 34.73.

Wie oben erwähnt, geht fast die Hälfte des Phenylhydrazins bei der Bromirung als *p*-Bromdiazobenzol in Lösung. Um den letzteren Körper direct nachzuweisen, habe ich ihn aus der salzauren Lösung durch weiteren Zusatz von Brom — 1 Mol. auf die ursprüngliche Menge des Phenylhydrazins berechnet — als Perbromid abgeschieden. Dasselbe fällt in gelbrothen Nadeln aus und wurde durch Lösen in Aceton und Fällen mit Aether gereinigt.

Analyse: Ber. für $C_6H_4BrN_2Br_3$.

Procente: N 6.60, Br 75.47.

Gef. » » 6.79, » 75.29.

Die Verbindung ist bereits von Griess²⁾ beschrieben und durch Einwirkung von Ammoniak in das *p*-Bromdiazobenzolimid verwandelt worden. Ich habe auch diesen Versuch noch wiederholt und ein Präparat erhalten, welches ganz die von Griess angegebenen Eigenchaften besass; das durch mehrmalige Destillation im Vacuum ge-

¹⁾ Neufeld, 248, 94.

²⁾ Gries, Jahrest. 1866, 456.

reinigte Oel erstarrte bei niedriger Temperatur und bildete dann weisse, bei 20° (uncorr.) schmelzende Schuppen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4BrN_3$.

Procente: N 20.75.
Gef. » » 21.21.

Acetylphenylhydrazin.

Zum Unterschiede vom Phenylhydrazin nimmt die Acetverbindung sofort 2 Bromatome auf und es entsteht dabei ein Acetyl dibromphenylhydrazin, welches mit der von P. Meyer¹⁾ auf anderem Wege dargestellten Substanz identisch ist. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure verwandelt dasselbe sich leicht in das entsprechende Dibromphenylhydrazin, welches nach Meyer die Constitution $N_2H_3 : Br : Br = 1 : 2 : 4$ hat. Partiell findet dieselbe Spaltung der Acetverbindung auch schon bei der Bromirung statt, namentlich wenn die Temperatur nicht sehr niedrig gehalten ist. In diesem Falle ist dasselbe als Hydrochlorat der ausgeschiedenen Acetverbindung beigemengt. Zu gleicher Zeit wird dann durch überschüssiges Brom ein anderer Theil der Base in die entsprechende Diazoverbindung verwandelt, welche natürlich in der Salzsäure in Lösung bleibt und in der früher beschriebenen Weise entweder durch Reduction in Hydrazin oder durch weiteren Zusatz von Brom in Dibromdiazobenzolperbromid übergeführt werden kann.

Der Versuch wurde so ausgeführt, dass man einen Theil Acetylphenylhydrazin in 10 Th. rauchender Salzsäure löst und unter starker Abkühlung 2 Th. Brom allmählich zufügt. Sehr bald entsteht ein fast farbloser Niederschlag, der nach 24 Stunden abfiltrirt wird. Während die Lösung das oben erwähnte Dibromdiazobenzol enthält, ist der Niederschlag ein Gemenge von Acetyl dibromphenylhydrazin und salzaurem Dibromphenylhydrazin; das letztere geht beim Auslaugen mit Wasser in Lösung. Die Acetylverbindung besass nach der Krystallisation den Schmelzpunkt 146° (uncorr.) und die übrigen von Meyer angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_6H_3Br_2N_2H_2C_2H_3O$.

Procente: C 31.17, H 2.60, N 9.09, Br 51.95.
Gef. » » 31.25, » 2.74, » 9.35, » 52.01.

Das Dibromphenylhydrazin, das bei 92° (uncorr.) schmilzt, zeigt ebenfalls die von Meyer angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_6H_3Br_2N_2H_3$.

Procente: Br 60.15.
Gef. » » 60.33.

o-Tolylhydrazin.

Das *p*-Brom-*o*-tolylhydrazin, welches aus *o*-Tolylhydrazin unter gleichen Bedingungen entsteht, wie die Phenylbase, schiesst aus

¹⁾ Meyer, Ann. d. Chem. 272, 218.

Wasser in Prismen an, die in Alkohol sehr leicht, in Ligroin schwer löslich sind und bei 104° (uncorr.) schmelzen.

Analyse¹⁾: Ber. für $C_6H_3BrCH_3N_2H_3$.

Procente: Br 39.80.

Gef. » » 39.74.

Die Salze der bromirten Base krystallisiren aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen; das salzaure Salz, das bei 183.5° (uncorr.) schmilzt, ergab bei der

Analyse²⁾: Ber. für $C_6H_3BrCH_3N_2H_3HCl$.

Procente: Cl 14.96.

Gef. » » 15.10.

Die Acetylverbindung, durch kurzes Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid erhalten, krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, die bei 172° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_3BrCH_3N_2H_2C_2H_3O$.

Procente: Br 32.92.

Gef. » » 32.76.

Zur Aufklärung der Constitution $CH_3 : N_2H_3 : Br = 1 : 2 : 5$ wurde die Reduction zur Toluidinbase gewählt.

Zu diesem Zwecke wurde die Base in verdünnter Salzsäure gelöst und so lange auf dem Wasserbade mit Zinkstaub und Salzsäure behandelt, bis eine Probe, mit Alkali übersättigt, Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Das Filtrat wurde mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des letzteren blieb ein Oel, das mehrmals in das salzaure Salz übergeführt und mit Alkali und Aether getrennt wurde. Auch jetzt konnte der Rückstand nicht zum Krystallisiren gebracht werden; es wurde daher mit Wasser überdestillirt. In der Vorlage erstarnte das Oel bald und gab nach der Krystallisation aus Alkohol den für *p*-Brom-*o*-toluidin angegebenen Schmelzpunkt 57° ³⁾.

Das salzaure Filtrat wurde auch hier einerseits durch Zinnchlorür zum Bromtolylyhydrazin reducirt, andererseits scheidet es durch weitere Einwirkung von Brom das bisher unbekannte *Brom-o-diazo-toluolperbromid* aus, welches aus Aceton durch Aether in gelbrothen Nadelchen gefällt wird.

Analyse: Ber. für $C_6H_3BrCH_3N_2Br_3$.

Procente: Br 73.06.

Gef. » » 73.20.

¹⁾ Die Einwirkung der Salpetersäure ist hier besonders heftig; immer fing die Substanz an, im Rohre mit leuchtender Flamme zu brennen. Es ist daher bei dem entstehenden Drucke Vorsicht geboten.

²⁾ Die Fällung des Chlorsilbers muss in verdünnter Salpetersäure erfolgen.

³⁾ Wroblewsky, Ann. d. Chem. 168, 162.

Durch Ammoniak wird das Perbromid in das ebenfalls neue *p*-Brom-o-toluoldiazomid übergeführt, dass mit Wasserdämpfen überdestillirt und im Vacuum zweimal destillirt wurde. Es bildet eine hellgelbe, angenehm riechende Flüssigkeit, die in der Kälte zu Schuppen erstarrt.

Analyse: Ber. für $C_6H_3CH_3BrN_3$.

Procente: Br 37.74.

Gef. » » 37.80.

p-Tolylhydrazin.

Die Einführung von Brom in diese Base wird dadurch erschwert, dass die *p*-Stellung, in die Brom am liebsten eintritt, bereits besetzt ist¹⁾. Gleichwohl gelingt es, bei Anwendung guter Kühlung einen wechselnden Theil der angewendeten Base zu bromiren.

Die Mengenverhältnisse sind wieder die gleichen, wie bei den oben geschilderten Reactionen.

Das Brom-*p*-tolylhydrazin krystallisiert aus Ligroin in prachtvollen Nadeln, die in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in heissem Wasser nur mässig löslich sind und bei 94.5—95° (uncorr.) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_3BrCH_3N_2H_3$.

Procente: Br 39.80.

Gef. » » 39.45.

Das salzaure und schwefelsaure Salz der Base krystallisiren aus Alkohol in weissen, glänzenden Schuppen.

Der Versuch, die Stellung des Broms durch Verwandlung des Hydrazins in ein Bromtoluidin festzustellen, ist misslungen. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig wird nämlich nicht allein die Hydrazingruppe verändert, sondern auch das Brom abgelöst, und als einziges Product entsteht *p*-Toluidin vom Schmp. 45°.

Einen analogen Vorgang hat Meyer²⁾ bei der Reduction des Dibromphenylhydrazins beobachtet; er erhielt *p*-Monobromanilin; es ist daher nur das in Parastellung befindliche Bromatom bei der Reduction beständig.

Das bisher unbekannte Brom-*p*-toluoldiazoperbromid wurde durch Eintragen von überschüssigem Brom in die oben erwähnte Lösung des Diazotoluols erhalten. Im Gegensatz zu den übrigen Perbromiden ist es ausserordentlich explosiv. Von einer Analyse musste bei der Unmöglichkeit, die Substanz abzuwägen, abgesehen werden; doch lässt die Umwandlung in das Diazoimid über ihre Constitution keinen Zweifel.

¹⁾ Nevile und Winther, diese Berichte 13, 962.

²⁾ Meyer, l. c.

Das ebenfalls neue *Brom-p-toluoldiazoimid* riecht unangenehm und ist ein dunkelgefärbtes Oel, das erst in guter Kältemischung erstarrt.

Analyse: Ber. für $C_6H_3BrCH_3N_3$.

Procente: Br 37.74.

Gef. » » 37.96.

β-Naphthylhydrazin.

Bei der Bromirung des *β-Naphthylhydrazins* ist wieder der Umstand besonders hindernd, dass die Parastellung bereits besetzt ist; auch hier wirkt Brom daher hauptsächlich oxydirend. Von dem in der Salzsäure suspendirten Salz gehen etwa 50 pCt. als salzaures *Diazonaphthalin* in Lösung.

Durch weiteres Eintragen von Brom in das stark salzaure Filtrat wurde analog den oben geschilderten Reactionen *Bromnapthalindiazo-perbromid* als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten. Leider gelang es nicht, den Körper umzukrystallisiren. Beim Uebergieessen mit kaltem Aceton löst er sich wohl, doch entwickeln sich momentan *Bromacetone* und es fällt eine gelbe, krystallinische Verbindung aus, die im Gegensatz zu dem *Perbromid* in kaltem Wasser leicht löslich ist, beim Erhitzen äusserst heftig explodirt und beim vorsichtigen Zusatz von Bromwasser das *Perbromid* zurückbildet, demnach wohl das *Bromnapthalindiazobromid* ist. Der gleiche Zerfall tritt bei dem Versuche, aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren, ein. Ich habe mich deshalb begnügt, mit Chloroform und Aether gut auszuwaschen; das etwas hohe Analysenresultat zeigt jedoch, dass noch nicht alles beigemengte Brom entfernt war.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6BrN_2Br_3$.

Procente: Br 64.78.

Gef. » » 65.69.

Bromnapthalindiazoimid. Diese Verbindung entsteht beim Eintragen des *Perbromids* in starkes Ammoniak. Sie ist mit Wasserdämpfen nur noch wenig flüchtig, auch lässt sie sich nicht mehr ohne Zersetzung im Vacuum destilliren. Aus 90prozentigem Alkohol umkristallisiert, schmilzt das *Diazoimid* — farblose Nadelchen — bei 111° .

Es ist löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6BrN_3$.

Procente: N 16.94.

Gef. » » 16.75.

α-Naphthylamin.

Auch bei dem Versuche, *α-Naphthylamin* direct zu bromiren, bewährte rauchende Salzsäure ihre schützenden Eigenschaften. Die

Reaction verläuft, indem ein Bromatom aufgenommen wird. Das salzsaure Salz wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen, wobei seine Farbe ins Grauschwarze übergeht. Das Salz dissociirt beim Kochen mit Wasser; es geht theils als solches in Lösung, um beim Erkalten in weissen Prismen auszufallen, theils scheidet es die freie Base in Form eines schwarzen Oeles ab, das beim Erkalten erstarrt. Das salzsaure Salz wurde deshalb aus absolutem Alkohol mehrmals umkristallisiert und bildet so feine weisse Nadeln, die einen Stich ins Bläuliche zeigen. Von 200° ab tritt Zersetzung unter Dunkelfärbung ein, bei 280° ist die Substanz noch nicht geschmolzen. Am besten erhält man das Salz rein durch Umkristallisiren aus 50 proc. Essigsäure. Unlöslich ist es in kaltem Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6BrNH_2HCl$.

Procente: N 5.43.

Gef. » » 5.32.

Die Base wurde gewonnen durch Kochen des salzsauren Salzes mit verdünnter Natronlauge. Durch oftmaliges Umkristallisiren aus absolutem Alkohol erhält man sie rein in feinen, weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 118.5° . In Aether, Benzol und Chloroform sind sie leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6BrNH_2$.

Procente: Br 36.03.

Gef. » » 36.37.

Dieses Brom- α -naphtylamin unterscheidet sich von den bisher erhaltenen durch seinen höheren Schmelzpunkt; doch zeigt es gleiche Löslichkeitsverhältnisse, wie die von Rother¹⁾ beschriebene Base.

β -Naphtylaminchlorhydrat, unter bekannten Bedingungen bromirt, geht in quantitativer Ausbeute in einen zweifach bromirten Körper über.

Das schmutzigrau aussehende Salz wird mit etwas Aceton und Aether gewaschen und durch Natronlauge zerlegt; es fällt auch hier die Base ölig aus, die viel schwerer erstarrt, als die α -Verbindung. Durch Umkristallisiren aus absolutem Alkohol ist sie nur mit grosser Mühe rein zu erhalten. Ich habe deshalb die halbfeste Masse mehrmals mit Ligroin extrahirt; beim Erkalten scheidet sich die Base in farblosen Nadeln ab, die bei 121° schmelzen und mit der von Lawson und Claus²⁾ dargestellten Verbindung identisch sind.

¹⁾ Rother, diese Berichte 4, 850.

Meldola, diese Berichte 11, 1904; 12, 1961.

²⁾ Lawson, diese Berichte 18, 2424.

Claus und Philipson, Journ. f. prakt. Chem. 43, 47; Ber. 24, 263.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5Br_2NH_2$.

Procente: Br 53.16.

Gef. » » 52.85.

Auch das salzsaure Salz und die Acetylverbindung zeigen sich mit den bereits bekannten identisch.

422. S. Gabriel und Georg Pinkus: Zur Kenntniss der Amidoketone.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laboratorium.]

(Vorgetragen von S. Gabriel.)

Im Hinblick auf die unlängst erschienene Notiz des Hrn. A. Angeli: »Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketoamine«¹⁾ theilen wir schon jetzt einige Versuche mit, welche zu Amidoketonen der Fettreihe, und zwar speziell zum Amidoaceton geführt haben. Die Untersuchung wird im nächsten Semester fortgesetzt werden.

I. Amidoaceton.

Nach den Angaben von Ch. Cloëz²⁾ soll das genannte Amidoketon als Oel erhalten werden, wenn man trockenes Ammoniak auf Chloraceton wirken lässt, das Reactionsproduct mit absolutem Alkohol behandelt, die alkoholische Lösung verdunstet und den Rückstand mit Aether auszieht. Wir haben bei häufiger Wiederholung dieses Verfahrens beobachtet, dass der dunkelbraun gefärbte Rückstand, welcher nach Verdunsten der alkoholischen Lösung verbleibt, sich in Aether nur zum kleinsten Theile löst; verdunstet man den Aetherauszug, so hinterlässt er ein bräunliches Oel; dasselbe löst sich nur zum kleinsten Theile in Wasser, und die wässrige Lösung reducirt nur sehr schwach Fehling'sche Lösung. Da nun nach dem weiter unten Mitgetheilten Amidoaceton leicht wasserlöslich ist und starkes Reductionsvermögen besitzt, scheint nach dem Verfahren von Cloëz das Amidoaceton entweder günstigstenfalls nur in geringer Menge zu entstehen oder doch sehr bald weitere Umbildungen zu erfahren. Mit dieser Annahme stimmen die Beobachtungen, welche D. Vladesco³⁾ bei der Behandlung von Methylchloräthylketon $CH_3 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_3$ mit Ammoniak gemacht hat: er erhielt nur vorübergehend das entsprechende Amin $CH_3 \cdot COCH(NH_2) \cdot CH_3$, und zwar führt er für die Existenz dieser nach seinen Angaben unbeständigen, schwer isolirbaren Base lediglich eine unscharfe, mit unzulänglichem Material ausgeführte Platinbestimmung an. Dagegen konnte er aus dem Reactionsproduct

¹⁾ Diese Berichte 26, 1715. ²⁾ Ann. chim. phys. [6], 9, 159.

³⁾ Bull. soc. chim. [3], 6, 818 ff.