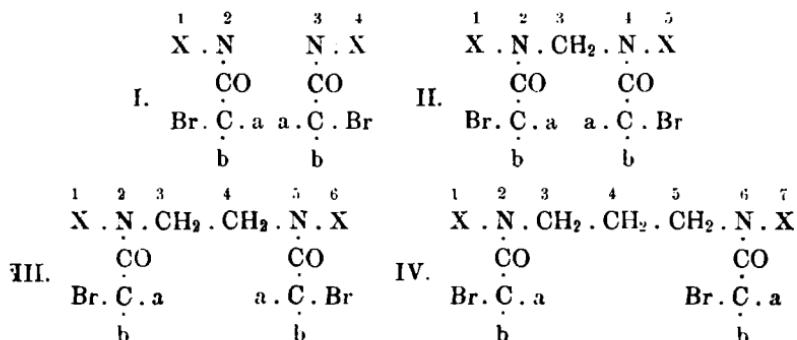


547. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XXXIV. Aromatische zweiseitige Basen und α -Bromfettsäurebromide.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 28. December.)

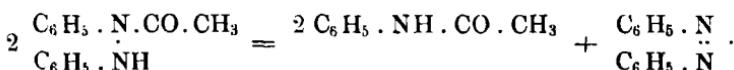
Nachdem die Umsetzungen der α -Bromfettsäurebromide in allen seither studirten Fällen glatt verlaufen waren, in denen die aromatischen Basen nur ein Stickstoffatom enthielten, ausser in der mehrfach erwähnten Isobutyrylcarbazolcombination, untersuchte ich, ob die Verstärkung der Collisionen, wie sie bei der Wiederholung desselben Restes in der Molekel zu erwarten war, Verkettungsschwierigkeiten veranlassen würde. Als Beispiele wählte ich mehrere den folgenden Typen entsprechende Gebilde:



In der That wurden höchst interessante anomale Fälle beobachtet, die einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der »dynamischen Hypothese« ergeben.

I. Hydrazobenzol.

Von dieser Base sind seither¹⁾ das Diacetyl- und das Monoacetyl-Derivat bekannt geworden. Letzteres zerfällt in der Wärme in Azobenzol und Acetanilid



Da nach obigem Skelett I die Plätze a und b zu X in den Positionen 1 zu 5 stehen, war zu erwarten, dass die Einführung zweier Säurereste auf Schwierigkeiten stossen würde und dass eventuell der schon in der Gleichung geschilderte Zerfall (Ausweichprodukte) dann leicht eintreten würde, wenn a und b durch Methyle

¹⁾ D. Stern, diese Berichte 17, 380; H. Schmidt und G. Schultz, Ann. d. Chem. 207, 327.

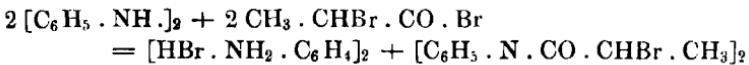
(Bromisobutyryl) vertreten wären. Beide, der dynamischen Collisionshypothese entsprechende Voraussetzungen haben sich bestätigt.

Um den Verlauf des Prozesses quantitativ aufzuklären zu können, war zunächst zu entscheiden, ob sich ein beständiges Bromhydrat der Base isolieren liesse, oder ob der nascente Bromwasserstoff dieselbe in Benzidinbromhydrat umlagerte.

Eine Lösung von 1.8035 g Hydrazobenzol in absolutem Aether schied beim Einleiten von trocknem Bromwasserstoff einen kristallinischen Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen und erwies sich als unschmelzbar. Nach Zersetzung durch Kalhydratlösung und Ausschüttelung mit Aether wurde der Bromgehalt titrimetrisch bestimmt. Es ergaben sich 44.96 pCt. Das Dibromhydrat verlangt 46.24 pCt. Die Aetherlösung hinterliess beim Verdampfen hauptsächlich Benzidin, Schmp. 122; Reaction mit Schwefelkohlenstoff und Bromwasser (Blaufärbung). Daneben eine niedrig schmelzende Base, die vermutlich *o*-Amido-*p*-amido-diphenyl¹⁾ war. Hydrazobenzol war mithin umgelagert.

Analog verlief der Versuch, als Bromwasserstoff in die siedende ätherische Lösung des Hydrazobenzols eingeleitet wurde. Das Salz wog 3.4090 g aus 1.9533 g Base, die theoretisch 3.6722 g hätten geben sollen. Da das Bromhydrat mithin auch in siedendem Aether schwer löslich war (aus 4.4575 g Benzidin wurden 8.4012 g Bromhydrat erhalten [Theorie 8.3763]), konnte die quantitative Umsetzung des Hydrazobenzols mit den Säurebromiden in der Weise aufgeklärt werden, dass man das entstandene Bromhydrat abfiltrirte, den Bromgehalt wie oben ermittelte und in dem ätherischen Filtrat die Verkettungsproducte bzw. die nicht in Reaction getretene Menge Säurebromid bestimmte. Die Filtration musste natürlich, ebenso wie die Einwirkung unter Luftabschluss vorgenommen werden, da die Säurebromide sich rasch an feuchter Luft zersetzen. Zum Absperren der Luftfeuchtigkeit diente ein Thurm mit Bimsstein-Schwefelsäure. Filtrirt wurde durch Ansaugen in eine in einem cylindrischen Tropftrichter befindliche Extraktionshülse aus Filtrirpapier. Der Tropftrichter war mit einer Saugflasche verbunden. Von zahlreichen quantitativen Versuchen erwähne ich zunächst den mit *α*-Brompropionsäurebromid.

Entsprechend der Gleichung



wurden 4.6 g Base, in absolutem Aether gelöst, mit 5.4 g Säurebromid (96.1-prozentig) eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann wie-

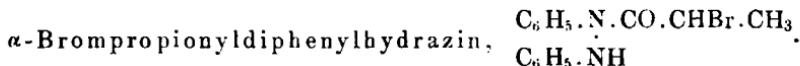
¹⁾ Ann. d. Chem. 207, 330.

zuvor beschrieben das Salz getrennt. In diesem waren 1.292 g Brom als Bromwasserstoff, während 1.874 g entsprechend obiger Gleichung hätten gefunden werden müssen. Aus dem ätherischen Filtrat wurden durch Ausschütteln mit Wasser 0.610 g Brüm (als Bromwasserstoff) gefunden, die dem nicht in Reaction getretenen Säurebromid entsprachen. Es waren demnach nicht beide Wasserstoffatome der Base substituirt worden. Dass die Bromzahlen nicht genau dem Verhältniss einer Molekel Säurebromid: 0.937 g, entsprachen, röhrt lediglich davon her, dass immer ein kleiner Theil des Bromids beim Eingessen bezw. Umgießen sich schon an der Luft in Bromwasserstoff und Säure spaltet. Das soeben geschilderte Verhältniss wurde immer bei Wiederholungen gefunden, ebenso bei den Umsetzungen mit α -Brombutyryl-, α -Bromisobutyryl- und α -Bromisovaleryl-Bromid. Niemals traten die obiger Gleichung entsprechenden Mengen in Reaction. Die vier Säurebromide zeigten quantitativ keine nennenswerthen Unterschiede, wie folgende Zahlen beweisen:

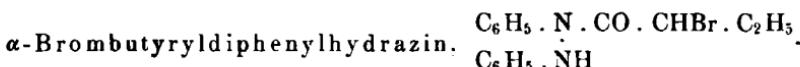
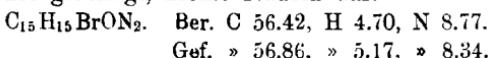
	Propionyl	Butyryl	Isobutyryl	Isovaleryl
Brom im Salz . . .	1.640	1.520	1.776	1.550 g

Titrimetrisch wurde auch noch ermittelt, dass die aus dem nicht in Reaction getretenen Säurebromid nach der Zersetzung der ätherischen Filtrate durch Wasser resultirende Bromfettsäure im Aether blieb und erst durch Alkali entzogen wurde. So konnte quantitativ das Schicksal der Ingredientien vollständig aufgeklärt werden, und die durch Wasser vom Bromwasserstoff, durch Alkali von der Bromfettsäure befreiten ätherischen Lösungen mussten nun nur noch die Verkettungsproducte enthalten. Letztere wurden nach dem Abblasen des Aethers im Vacuum meist nur in halbfestem Zustande erhalten, bezw. erstarrten manchmal erst in der Winterkälte (Isovaleryl). Diesen Rückständen entzog Ligroin stets Azobenzol, am wenigsten bei Propionyl und Butyryl, mehr bei Isovaleryl und am reichlichsten bei Isobutyryl.

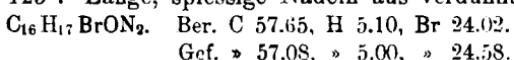
Als eigentliche Verkettungsproducte wurden isolirt:

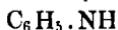


Schmp. 137°. Dasselbe stellt, durch Umkristallisiren aus Benzol und Alkohol gereinigt, kleine Nadeln dar.

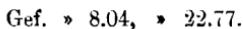
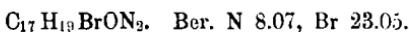


Schmp. 123°. Lange, spießige Nadeln aus verdünnten Alkohol.

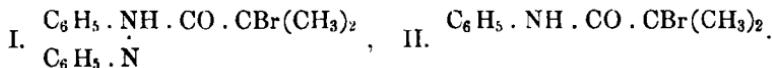


α -Bromisovaleryldiphenylhydrazin,

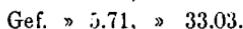
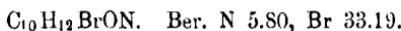
Schmp. 106°. Farblose, kleine Täfelchen aus heissem Ligroin, die in Aether leichter löslich sind, als die beiden vorigen.



Die drei Körper sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Statt des α -Bromisobutyryldiphenylhydrazins (I) trat α -Bromisobutryylanilid (II) auf.

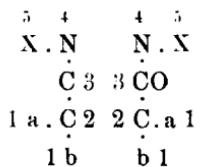


Letzteres krystallisierte aus verdünntem Alkohol in farblosen, prismatischen Nadeln. Krystallform, Schmp. 85° und Löslichkeitsverhältnisse stimmten vollständig mit dem früher¹⁾ aus Anilin erhaltenen Körper überein.



Dass die vorstehenden Körper keine Derivate des Benzidins sind, geht daraus hervor, dass letztere Base bei der Einwirkung der α -Bromfettsäurebromide Körper lieferte, die bei 300° noch nicht geschmolzen waren.

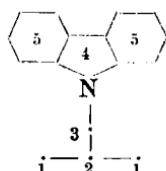
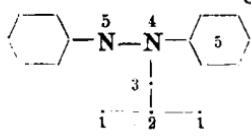
Das Ergebniss ist somit im vollen Einklang mit der Voraussicht:



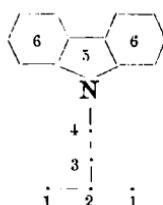
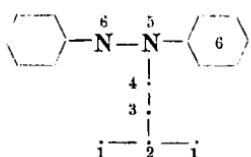
Die Collisionen 1 zu 5 gestatten, wenn a Alkyl, b noch Wasserstoff bedeutet, nicht zweimalige, sondern nur einmalige Verkettung. Ist a und b Methyl (Isobutryyl), so findet zwar Verkettung, aber zugleich schon Spaltung in Azobenzol und Anilinderivat statt. Dieser charakteristische Unterschied zwischen Isobutryyl und Isovaleryl entspricht genau dem beim Carbazol früher beobachteten, woraus man schliessen darf, dass in diesen Kohlenstoff-Stickstoff-Ketten die Position 1 zu 5 kritischer ist, als die 1 zu 6:

¹⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte 24, 1015.

Ungünstige:



Günstige:



II. Methylendiphenyldiamin.

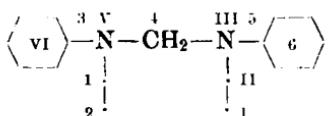
Von dieser Base, die die beiden Phenylkomplexe in der Position 1 zu 5 enthält, ist bekannt, dass sie labil ist. Alle Acidylirungsversuche waren seither vergeblich¹⁾. Auch Hr. Schatz beobachtete, dass α -Brompropionylbromid spaltet zu

α -Brompropionylanilid²⁾, Schmp. 99°.

$C_9H_{10}BrON$. Ber. Br 35.09. Gef. Br 34.8, 34.9 pCt.

Da die Base gegen Säuren sehr empfindlich ist, wurde noch die Acetylirung mittels Thioessigsäure³⁾ versucht. Es trat zwar bei Luftabschluss die Ausscheidung eines gelbbraunen Oels unter Schwefelwasserstoffentwickelung ein, aber beim Oeffnen des Apparates entwich Formaldehyd und das Oel (Acetylproduct?) erstarnte rasch zu Acetanilid. — Dieses entstand auch bei der Einwirkung von Acetanilidnatrium auf Methylenechlorid in Xylolsuspension.

In dem Körper



haben wir ausser der Phenylcollision noch die Collision 1 zu 5 bzw. 6, sowie I zu V bzw. VI.

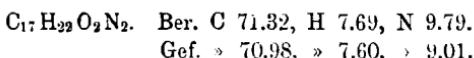
Methylen-di-*p*-phenetidin, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Wurde erhalten aus Phenetidin (2 Mol.) und Formaldehyd (1 Mol.) in 33-prozentiger, wässriger Lösung durch Schütteln,

¹⁾ Vgl. A. Eibner, Ann. d. Chem. 302, 351.

²⁾ Diese Berichte 25, 2920.

³⁾ Br. Pawlewski, diese Berichte 31, 668.

wobei starke Wärmeentwicklung auftrat. Beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem festen Kuchen, der, aus Ligroin umkristallisiert, seidenglänzende Nadeln, Schmp. 80°, lieferte. Derselbe Körper entstand auch, als 27.4 g Phenetidin, 5.3 g Alkohol und 4.5 g festes Kalhydrat¹⁾ erwärmt und 10 g Formaldehyd (33 pCt.) allmählich unter starkem Schütteln zugegeben wurden.



Benzoylchlorid lieferte Benzoylphenetidin, silberglänzende Blättchen (aus wässrigem Alkohol), Schmp. 173°, identifiziert durch Darstellung aus Phenetidin und Benzoylchlorid. Brompropionylbromid erzeugte Brompropionylphenetidin, Schmp. 138°, seidenglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol).



Die Acetylierung lieferte sowohl mittels Acetylchlorid als Acetyl-bromid lediglich Phenacetin.

III. Aethylendiphenyldiaminderivate.

Hier liegen die dynamischen Verhältnisse günstiger, und die früher²⁾ beschriebenen Acetylirungen sind meist glatt verlaufen.

Neuere Versuche des Hrn. Päpke ergaben, dass, wie Brom-propionyl, Brombutyryl-, Bromisobutyryl früher, so auch *α*-Brom-isovaleryl sich zweimal einführen lässt, wenn am Stickstoff Phenyl, *o*- oder *p*-Tolyl sich befinden.

Di-*α*-mono brom isovaleryläthylen-diphenyldiamin, $\left[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CO.CHBr.CH(CH}_3)_2\right]_2$. Farblose Nadeln aus absolutem CH_2 . Alkohol, Schmp. 147°.



Di-*α*-mono brom isovaleryläthylen-di-*o*-tolyldiamin, Blättchen aus verdünntem Alkohol, Schmp. 203°.



Di-*α*-mono brom isovaleryläthylen-di-*p*-tolyldiamin. Undeutlich kristallinisch, Schmp. 109°.



Ein charakteristischer Unterschied zeigt sich dagegen bei den *α*- und *β*-Naphtylaminbromisovalerylderivaten. Schon früher³⁾ wurde gezeigt, dass Di-*α*-naphtyläthylen-diamin mit *α*-Brompropionylbromid,

¹⁾ C. Eberhardt und A. Welter, diese Berichte 27, 1804.

²⁾ C. A. Bischoff und A. Hausdörfer, diese Berichte 25, 3253—3270.

³⁾ I. c. 25, 3265.

mit α -Brombutyrylbromid und α -Bromisobutyrylbromid die Disubstituent liefert. Dagegen tritt α -Bromovaleryl nur einmal ein:

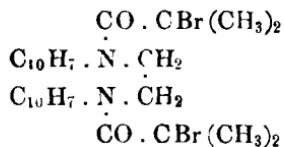
α -Bromovaleryl-di- α -naphtylathylenediamin,
 $C_{10}H_7 \cdot N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$, aus Alkohol, Schmp. 223°.
 $CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$

$C_{27}H_{27}BrON_2$. Ber. Br 16.84. Gef. Br 16.55.

Hr. Tschunkew erhielt aus Aethylen-di- β -naphtyldiamin, ebenso wie dies früher mittels Brompropionyl- und Brombutyryl-Bromid gelungen war, die Disubstituent des α -Bromisobutyryls und α -Bromovaleryls und zwar in quantitativer Menge.

7.8 g Base und 5.75 g α -Bromisobutyrylbromid gaben in Benzol-Lösung nach einstündigem Kochen 5.96 g Aethylendinaphtyldiaminbromhydrat. Schmp. 238° (Theorie 5.92 g). Das

Di- α -monobromisobutyrylathylen-di- β -naphtyldiamin.



wurde aus Chloroform und Alkohol umkristallisiert. Nadeln, Schmp. 201°.

$C_{30}H_{30}Br_2O_2N_2$. Ber. Br 26.22. Gef. Br 26.04.

Analog lieferte α -Bromovalerylbrromid 6.02 g Bromhydrat und das Di- α -monobromisovalerylathylen-di- β -naphtyldiamin, Nadeln. Schmp. 193°.

$C_{30}H_{30}Br_2O_2N_2$. Ber. Br 25.39. Gef. Br 25.40.

IV. Trimethylen-di- p -tolyldiaminderivate.

Das Trimethylen-di- p -tolyldiamin,



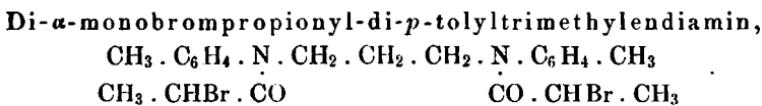
wurde als Versuchsmaterial gewählt, weil die entsprechende Diphenylverbindung nicht kristallisierte.

50.5 g Trimethylenbrornid wurden mit 107 g Toluidin auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Reaction erwärmt, sodann das Bromhydrat durch Waschen mit Wasser entfernt und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es resultirten farblose, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 73°.

$C_{17}H_{22}N_2$. Ber. C 80.31, H 8.66.

Gef. » 79.94, » 8.62.

α-Brompropionylbromid erzeugte in ätherischer Lösung neben dem
Bromhydrat das



Kleine, seidenglänzende Nadelchen (aus verdünntem Alkohol),
Schmp. 127°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 52.67, H 5.34, Br 30.53.
Gef. » 52.48, » 5.40, » 30.71.

α-Bromisobutyrylbromid lieferte gleichfalls ein Disubstitut,
das aus Aether in Nadeln krystallisirende, bei 113° schmelzende
Di-*α*-monobromisobutyryl-di-*p*-tolyl-trimethylendiamin.

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. Br 28.98. Gef. Br 28.85.

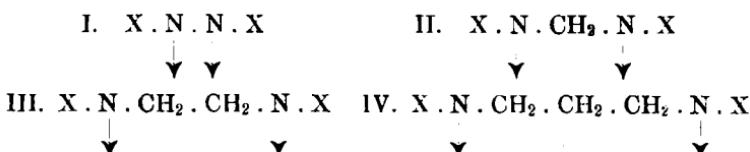
Die Voraussicht, dass die Trimethylenbase, in der die Ringe in
der Position 1 zu 7, die Zweige der Seitenketten (Säureradical) zu
einander in der Position 1 zu 11, also ausserhalb der bekannten
kritischen Positionen, stehen, keine Verkettungsschwierigkeiten zeigen
würde, hat sich somit bestätigt.

Bei den vorstehenden Versuchen betheiligt sich mit dankens-
werthem Eifer und Geschick die HH. Dr. E. Bernhard und F.
Reinfeld.

548. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
XXXV. Formaldehyd und zweisäurige Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 28. December.)

Die vorstehende Abhandlung zeigt, dass sich charakteristische
Unterschiede ergeben bei der Acidylirung der Basen:



Es erschien daher von Interesse, zu untersuchen, in wie weit die
durch Pfeile symbolisirten Valenzen der Stickstoffatome günstige oder
ungünstige Winkelverhältnisse (Richtungen) für das Zustandekommen
von Ringgebilden äusserten. Als »Maassstab« wählte ich den
so ausserordentlich reactionsfähigen Formaldehyd, um ihn unter