

werden. Da nun 0.32 pCt. erhalten wurden, oder etwa 15 pCt. weniger, so kann diese Differenz kaum auf einem Fehler beruhen.

Wasserlösliches Molybdänblau, $Mo_3O_5 + 18 MoO_2 + 21 H_2O$. Diese Verbindung wurde erhalten, als Ammonium-Molybdänylchlorid in einer grossen Menge Wasser kürzere Zeit der Luft ausgesetzt wurde. Das Blau wurde in Wasser gelöst und dadurch von etwas unlöslichem Blau getrennt und mit Salmiak gefällt. In Wasser ist es mit sehr tiefer Farbe leicht löslich, in salmiakhaltigem Wasser aber ist es absolut unlöslich. Auch dieser Farbstoff wurde vor der Analyse über Phosphorpentoxyd getrocknet. Der wahre Wassergehalt ist daher wahrscheinlich etwas höher.

Ber. Mo 59.27, Oxydirender Sauerstoff 0.49, H_2O 11.66.

Gef. » 58.97, » 0.47, » 12.58.

Dass Phosphorsäure und Arsenäsäure mit Molybdänsäure komplexe Säuren bilden, ist schon längst bekannt. Namentlich durch die Untersuchungen von Gibbs¹⁾ wissen wir, dass auch Antimon- und Vanadin-Säure derselben Regel folgen. Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass ein Säurecharakter des Pentoxydes für solche Verbindungen nicht nothwendig ist, und dass in Folge dessen in den Salzen der positive Complex ausschliesslich an der Molybdänsäure haften muss.

Stockholm, Technische Hochschule, December 1900.

26. F. D. Chattaway und K. J. P. Orton:
Ueber Chlor- und Brom-Amino-Derivate der Diacetylphenylen-diamine.

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Januar von Hrn. R. Stelzner.)

Nach den Ergebnissen unserer früheren Abhandlungen²⁾ über Acyl-Chlor- und -Brom-Amino-Derivate des Anilins und Toluidins liess sich erwarten, dass die Diacetylphenylen-diamine³⁾ analoge Verbindungen geben würden, die einer ähnlichen Isomerisation wie die *N*-halogenirten Monoamine fähig waren. Wir haben uns deshalb seit einiger Zeit mit dem Studium derartiger Körper beschäftigt und

¹⁾ Diese Berichte 16, 779.

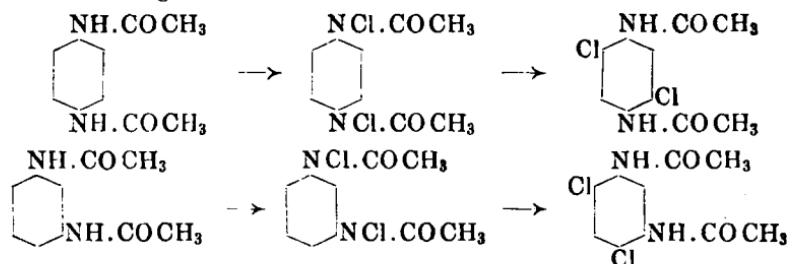
²⁾ Transact. of the Chem. Soc. 1899, 1046; 1900, 134, 789, 797, 800; diese Berichte 32, 3573; 33, 3057.

³⁾ Es scheint uns erwähnenswerth, dass eine der ältesten bekannten Verbindungen mit Stickstoff-Halogen-Bindung das Dichloraminochinon ist, welches Krause (diese Berichte 12, 47) durch Behandlung von salzaurem *p*-Phenylendiamin mit einer überschüssigen, angesäuerten Lösung von Chlor-kalk erhielt.

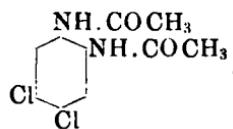
möchten jetzt die bisher gewonnenen Resultate veröffentlichen, da inzwischen das *m*-Diacetyl dichloraminobenzol, $C_6H_4(NCl.COCH_3)_2$, von Morgan¹⁾ beschrieben worden ist.^{1,3}

Alle Diacetylphenyldiamine geben bei der Behandlung mit unterchloriger oder unterbromiger Säure Chlor- und Brom-Amino-Derivate, die sich bei längerer Berührung mit Eisessig in isomere Substitutionsproducte umlagern. Diese Umlagerung ist jedoch nur bei dem *m*-Derivat eine quantitative; bei dem *o*- und *p*-Isomeren tritt sie unter allen von uns bisher durchprobirten Bedingungen nur theilweise ein²⁾), während die Hauptmenge der Substanz sich unter Bildung dunkel gefärbter, nicht krystallisirender Producte zersetzt.

Die erwähnten Reactionen lassen sich durch folgende Formelbilder wiedergeben:



Das Diacetyl-dichlor-*o*-phenyldiamin, welches aus dem Diacetyl-dichloramino-*o*-phenyldiamin gewonnen wurde, hat — was allerdings noch definitiv festzustellen ist — wahrscheinlich folgende Constitutionsformel:



Uns ist es bisher noch nicht gelungen, die Chlor- und Brom-Amino-Derivate disubstituirter Diacetylphenyldiamine umzulagern. Lässt man diese mit Eisessig stehen oder erwärmt sie mit dieser

¹⁾ Transact. of the Chem. Soc. 1900, 1202.

²⁾ In diesen Verbindungen stehen die Kohlenstoffatome, welche sich in *o*- und *p*-Stellung zu einer Acylaminogruppe befinden, zu einander in *m*-Stellung. Wir haben schon auf die Thatsache aufmerksam gemacht, dass die Isomerisation dann am wenigsten leicht eintritt, wenn die *o*-Stellung besetzt ist, und dass sie sich nur mit einiger Schwierigkeit vollzieht, wenn ein Substituent in *p*-Stellung vorhanden ist; das Vorhandensein solch' einer Gruppe in *m*-Stellung scheint dagegen von nur geringem Einfluss zu sein.

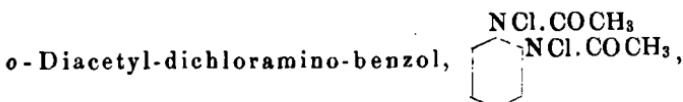
Säure, so werden sie hydrolysiert und die ursprünglichen Diacetyl-diamine zurückgebildet. Wir waren deshalb nicht in der Lage, durch isomere Umwandlung mehr als 2 Halogenatome in die hierfür verfügbaren Stellen des Benzolringes einzuführen.

Die Chlor- und Brom-Amino-Derivate wurden, wenn eine besondere Methode nicht angegeben ist, dargestellt durch Suspendieren des fein gepulverten Diacetyl-diamins in Chloroform und Schütteln mit einer Lösung von unterchloriger bzw. unterbromiger Säure, welche mit Kaliumbicarbonat versetzt war. Das Schütteln wurde fortgesetzt, bis die festen Körper völlig verschwunden waren, dann wurden die Flüssigkeitsschichten getrennt und die Hauptmenge des Chloroforms in einem Luftstrom verdunstet. Beim Vermischen der zurückbleibenden Flüssigkeit mit niedrig siedendem Petroläther krystallisierten dann die Halogenaminoverbindungen aus.

Die neuen Substanzen sind den analogen Anilin- und Toluidin-Derivaten sehr ähnlich. Die Chloramine sind farblose, die Bromamine hellgelbe, feste Körper, welche in der Regel in vierseitigen Prismen krystallisieren, die oft von Domen begrenzt werden. Die Krystalle sind indessen meist klein und häufig mit einander verwachsen.

Die *N*-halogenirten Derivate der Diacetylphenyldiamine lösen sich leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig, jedoch nur sehr wenig in Petroläther. Sie zeigen die allgemeinen Reactionen der Halogenaminoderivate, unterscheiden sich jedoch von den Abkömmlingen der Anilide dadurch, dass sie sich beim Erhitzen explosionsartig zersetzen, häufig, ohne vorher zu schmelzen, sowie ferner durch den Umstand, dass die Zersetzung- oder Schmelz-Temperatur von der Schnelligkeit des Erhitzens sehr abhängig ist.

Experimenteller Theil.



krystallisiert in glänzenden, farblosen, vierseitigen Prismen, die sich, ohne vorher zu schmelzen, bei ungefähr 94° unter leichter Explosion zersetzen.

Die Verbindung wurde analysiert, indem eine abgewogene Menge in Chloroform gelöst und mit durch Essigsäure angesäuerter Jodkaliumlösung geschüttelt wurde. Das in Freiheit gesetzte Jod wurde mit Natriumthiosulfatlösung titriert.

0.2229 g Sbst.: 34.4 ccm I_{10} -Jodlösung.

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NCl.COCH}_3)_2$. Ber. Cl (am Stickstoff) 27.15. ef. Cl 27.0.

Bleibt die Substanz in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so verändert sie sich langsam unter Abscheidung eines weissen, festen Körpers. Der Letztere ist in heissem Alkohol sehr wenig löslich und krystallisiert aus diesem Solvens in feinen Nadeln, die bei 290° unter Zersetzung schmelzen.

0.069 g Sbst.: 0.0774 g Ag Cl.

$C_6H_2Cl_2(NH.COCH_3)_2$. Ber. Cl 27.15. Gef. Cl 27.49.

Die Analyse zeigt, dass ein Diacetyl-dichlor-o-phenylen-diamin vorliegt, und zwar handelt es sich hier wahrscheinlich um das symmetrische 1.2-Diacetyl-amino-4.5-dichlor-benzol. Da aber die Ausbeute sehr gering war, hatten wir noch nicht genügend Substanz zur Verfügung, um die Constitution aufzuklären zu können.

o-Diacetyl-dibromamino-benzol, $C_6H_4(NBr.COCH_3)_2$.^{1,2}

Diese Verbindung scheidet sich aus einer Mischung von Chloroform und niedrig siedendem Petroläther in etwas unregelmässigen Prismen von hellgelber Farbe ab. Dieselben zersetzen sich, rasch erhitzt, ohne vorher zu schmelzen, bei 76–80° unter leichter Explosion.

0.1651 g Sbst.: 18.8 ccm η_{10} -Jodlösung.

$C_6H_4(NBr.COCH_3)_2$. Ber. Br (am Stickstoff) 45.68. Gef. Br 45.52.

In Eisessiglösung aufbewahrt, lagert sich die Substanz um, indem sich ein weisser, fester Körper abscheidet. Dieser krystallisiert aus heissem Alkohol, in welchem er nur sehr wenig löslich ist, in feinen, weissen Nadeln, die unter Zersetzung bei 286° schmelzen. Wir haben noch nicht genügend Substanz zur Analyse erhalten, da die Ausbeute nur sehr gering ist; es dürfte jedoch kaum zweifelhaft sein, dass in Analogie mit der entsprechenden Chlorverbindung das symmetrische 1.2-Diacetyl-4.5-dibrom-benzol vorliegt.

m-Diacetyl-dichloramino-benzol,

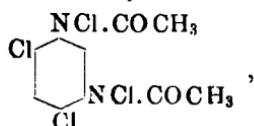
Dieser Körper wurde vor Kurzem von Morgan (l. c.) dargestellt, welcher auch bereits nachgewiesen hat, dass durch Kochen mit Eisessig Umlagerung in 4.6-Dichlor-diacetyl-*m*-phenylen-diamin eintritt. Unserer Erfahrung nach, stellt man die Verbindung am besten dar durch Zufügen einer alkoholischen Lösung von Diacetyl-*m*-phenylen-diamin zu überschüssiger, 0.3-fach normaler Kaliumhypochloritlösung, welche Kaliumbicarbonat enthält. Hierbei scheidet sich die Substanz völlig rein in kleinen, weissen Krystallen ab, deren Analyse folgendes Resultat ergab:

0.1702 g Sbst.: 26.1 ccm η_{10} -Jodlösung.

$C_6H_4(NCl.COCH_3)_2$. Ber. Cl (am Stickstoff) 27.15. Gef. Cl 27.18.

Aus einer Mischung von Chloroform und Petroläther krystallisiert das *m*-Diacetyl-dichloramino-benzol in glänzenden, farblosen, vierseitigen Prismen, die von Domen begrenzt sind¹⁾; rasch erhitzt, schmelzen dieselben bei ungefähr 160—161° und zersetzen sich fast unmittelbar darauf unter geringer Explosion. Beim Stehen in Eisessiglösung von gewöhnlicher Temperatur wandelt sich der Körper langsam in das Isomere um.

4.6-Dichlor-*m*-diacetyl dichloraminobenzol,



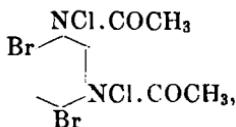
krystallisiert in Aggregaten kleiner farbloser Prismen, die bei 127° schmelzen und bei weiterem Erhitzen anscheinend keine Veränderung erleiden, bis bei ungefähr 240° Zersetzung unter Gasentwickelung eintritt.

0.2068 g Sbst.: 24.9 ccm $\text{N}/_{10}$ -Jodlösung.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{NCl.COCH}_3)_2$. Ber. Cl (am Stickstoff) 21.48. Gef. Cl 21.34.

Beim Erhitzen der Verbindung mit Eisessig tritt Hydrolyse ein unter Rückbildung von 4.6-Dichlordiacetyl-*m*-phenyldiamin.

4.6-Dibrom-diacetyl-1.3-dichloraminobenzol,



bildet Büschel kleiner, glänzender, farbloser Prismen, die bei 181° schmelzen und bei weiterem Erhitzen keine Veränderung zu erleiden scheinen, bis sie sich bei etwa 220—230° dunkel färben und unter Gasentwickelung zersetzen.

0.4089 g Sbst.: 38.8 ccm $\text{N}/_{10}$ -Jodlösung.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{NCl.COCH}_3)_2$. Ber. Cl (am Stickstoff) 16.92. Gef. Cl 17.02.

Wird beim Erhitzen mit Eisessig hydrolysiert.

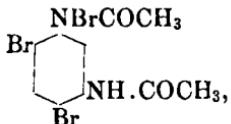
Einwirkung von unterbromiger Säure auf symm. Diacetyl-*m*-phenyldiamin.

Die erste Einwirkung der unterbromigen Säure auf Diacetyl-*m*-phenyldiamin besteht, wenn für die Abwesenheit freien Broms Sorge getragen wird, unzweifelhaft in der Erzeugung des Dibrom-

¹⁾ Morgan beschreibt die Krystalle als Prismen oder Octaëder und gibt als Schmp. 150—151° an.

aminoderivates; aber letzteres lagert sich, selbst in Gegenwart von überschüssigem Kaliumbicarbonat, so schnell um, dass es uns bis jetzt noch niemals gelungen ist, dasselbe in reinem Zustande zu isoliren. Bei Anwendung von überschüssiger unterbromiger Säure wird je nach den Versuchsbedingungen das Monobrom- oder das Dibrom-Aminoderivat des isomeren 4.6-Dibromdiacetyl-*m*-phenylen diamins erhalten.

4.6-Dibrom-diacetyl-monobromamino-*m*-phenylen diamin,



Diese Verbindung entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung von Diacetyl-*m*-phenylen diamin zu überschüssiger, eiskalter, unterbromiger Säure, welche nur sehr wenig Kaliumbicarbonat enthält, hinzufügt. Die Flüssigkeit bleibt im ersten Augenblick klar; bald aber scheidet sich ein hellgelber, flockiger Niederschlag ab, welcher abfiltrirt, mit Petroläther gewaschen und schnell im Vacuum getrocknet werden muss. Es ist schwierig, die Verbindung in reinem Zustande zu erhalten, da sie nur eine Zwischenstufe in der Bildung des Dibromaminoderivates darstellt und sich überdies sehr leicht zersetzt.

In feuchtem Zustande oder in Berührung mit feuchter Luft, sowie beim Lösen in Eisessig wird der Körper rasch hydrolysiert unter Entwicklung von Brom; bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure wird Jod in Freiheit gesetzt. In allen diesen Fällen entsteht 4.6-Dibromdiacetyl-*m*-phenylen diamin. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz zwischen 60 und 70° unter theilweiser Zersetzung.

Die folgende Analyse giebt das beste Resultat wieder, das wir mit dieser Verbindung erreichen konnten.

0.1776 g Sbst.: 7.8 ccm $\text{v}/_{10}$ -Jodlösung.
 $\text{CH}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_2\text{Br}_2.\text{NBr.COCH}_3$. Ber. Br (am Stickstoff) 18.63. Gef. Br 17.56.

4.6-Dibrom-diacetyl-dibromamino-*m*-phenylen diamin,



ist das Endprodukt der Einwirkung von unterbromiger Säure auf Diacetyl-*m*-phenylen diamin. Das Resultat ist das gleiche, ob freies Brom zugegen ist oder nicht. Wir erhielten die Verbindung, als wir fein vertheiltes Diacetyl-*m*-phenylen diamin in Chloroform suspendirten und mit einer Lösung von unterbromiger Säure schüttelten, die überschüssiges Kaliumbicarbonat enthielt; als in dieser Lösung Brom in Freiheit gesetzt wurde, entstand der gleiche Körper, welcher sich auch bildete bei Anwendung einer Lösung von unterbromiger Säure, die überschüssiges gefälltes Quecksilberoxyd und kein freies Brom enthielt.

Die Substanz wird äusserst leicht aus 4.6-Dibromdiacetyl-*m*-phenylen diamin erhalten; sie krystallisiert in Aggregate kleiner, unregelmässiger, schwefelgelber Prismen und schmilzt, rasch erhitzt, bei etwa 172° unter Zersetzung, wobei sich etwas Brom entwickelt.

0.2792 g Sbst.: 22 ccm $\text{^{\circ}/_{10}}$ -Jodlösung.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{NBr.COCH}_3)_2$. Ber. Br (am Stickstoff) 31.48. Gef. Br 31.50.

Beim Erhitzen oder Stehenlassen mit Eisessig wird die Verbindung unter Bildung von 4.6-Dibromdiacetyl-*m*-phenylen diamin hydrolysiert, indessen lässt sie sich aus siedendem Essigsäureanhydrid unzer setzt umkristallisieren.

Diacetyl-dichloramino-*p*-phenylen diamin,
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NCl.COCH}_3)_2^{1,4}$,

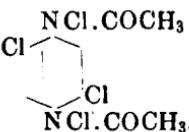
krystallisiert in kleinen farblosen Prismen, die bei etwa 103° verpuffen.

0.1146 g Sbst.: 17.5 ccm $\text{^{\circ}/_{10}}$ -Jodlösung.

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NCl.COCH}_3)_2$. Ber. Cl (am Stickstoff) 27.15. Gef. Cl 27.07.

Lässt man eine Lösung der Substanz in Eisessig stehn, so entwickelt sich Wärme, und zwar so stark, dass, wenn man die Reaction nicht durch Kühlen mässigt, nur dunkel gefärbte, nicht krystallisierbare Substanzen entstehen. Wird die Lösung dagegen von Anfang an kühl erhalten, so tritt Umlagerung ein und scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver ab. Die Ausbeute war indessen nur gering. Der Körper schmilzt bei 301° und ergibt bei der Hydrolyse 3.6-Dichlor-*p*-phenylen diamin, dessen Schmelzpunkt wir bei 170° beobachteten.

3.6-Dichlor-diacetyl-dichloramino-*p*-phenylen diamin,



bildet kurze farblose Prismen, welche unter Zersetzung bei 163° schmelzen.

0.1485 g Sbst.: 17 ccm $\text{^{\circ}/_{10}}$ -Jodlösung.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{NCl.COCH}_3)_2$. Ber. Cl (am Stickstoff) 21.49. Gef. Cl 21.37.

Durch Erhitzen mit Eisessig im zugeschmolzenen Rohr wird die Substanz unter Rückbildung von 3.6-Dichlor-diacetyl-*p*-phenylen diamin hydrolysiert.

Diacetyl-monobromamino-*p*-phenylen diamin, $\text{CH}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{NBr.COCH}_3$.

Wird Diacetyl-*p*-phenylen diamin in Chloroform suspendirt und mehrere Stunden mit einer Lösung von unterbromiger Säure, welche kleine Mengen von Kaliumbicarbonat enthält, geschüttelt, so geht es

nicht in Lösung, wandelt sich aber in eine gelbe, amorphe, nicht krystallisirende Substanz um. Diese giebt mit Jodwasserstoff die Bromamino-Reaction, wobei sich Diacetyl-*p*-phenylendiamin zurückbildet. Die Verbindung ist sehr unbeständig; filtrirt man sie ab, so entwickelt sie beim Trocknen sehr bald Brom; presst man sie zu einer compacten Masse zusammen, so zersetzt sie sich äusserst rasch unter Entwicklung von Wärme und Bildung einer theerigen Masse. Wird der gelbe Körper dagegen gründlich mit Chloroform und dann mit niedrigsiedendem Ligroin, in welchen beiden Solventien er nahezu unlöslich ist, ausgewaschen, so lässt er sich im Vacuum rasch trocknen und kann nunmehr einige Zeit aufbewahrt werden, ohne dass er sich erheblich zersetzt. Rasch erhitzt, zerfällt die Substanz bei ungefähr 60°, ohne vorher zu schmelzen. Lässt man die Eisessig-Lösung des Körpers einige Zeit stehen, so spaltet sich etwas Brom ab, es entwickelt sich beträchtliche Wärme und ein bromhaltiges Product wird abgeschieden, aus welchem wir bisher jedoch nur Diacetyl-*p*-phenylendiamin in reiner Form zu isoliren vermochten.

0.2654 g Sbst.: 19.1 cm $\text{m}^2/10$ -Jodlösung. — 0.2230 g Sbst.: 0.1885 g Ag Br.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{NBr.COCH}_3$. Ber. Br (am Stickstoff) 29.49.
 NH.COCH_3 . Gef. » » 28.77, Gesammt-Br 30.25.

Obwohl, wie es sich bei einem so leicht zersetzbaren Körper nicht anders erwarten liess, die Analysenzahlen nicht gut mit der Theorie übereinstimmen, so scheinen sie uns doch darauf hin zu weisen, dass hier ein Derivat des Diacetyl-*p*-phenylendiamins vorliegt, in welchem eines der Amin-Wasserstoffatome durch Brom ersetzt ist.

Die weitere Einwirkung der unterbromigen Säure auf diese Verbindung vollzieht sich so langsam, dass, obwohl wir kleine Quantitäten einer Substanz erhalten haben, welche aller Wahrscheinlichkeit nach das Dibromaminoderivat ist, wir doch noch nicht im Stande gewesen sind, das gesuchte Product in reinem Zustande zu gewinnen.

Der Royal Society möchten wir auch an dieser Stelle unseren Dank dafür abstatthen, dass sie einen Theil der Kosten dieser Untersuchung übernommen hat.

Chemisches Laboratorium des St. Bartholomew's Hospital and College. London.