

310. J. v. Braun und C. Müller: Ueber Imidbromide und ihre Spaltung.

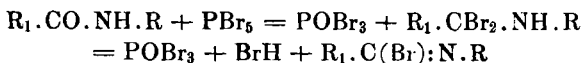
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 25. Mai 1906.)

Das Verhalten von Säureamiden gegen Phosphorpentachlorid kann heute bereits als in allen Einzelheiten ziemlich aufgeklärt angesehen werden. Nachdem zuerst von Wallach¹⁾ die Bildung von Amid- und Imid-Chloriden bei der Einwirkung von Chlorphosphor auf Amide experimentell nachgewiesen worden ist, nachdem ferner von ihm und später von Pechmann²⁾, Ley und Holzweissig³⁾ die weiteren Veränderungen, denen diese gechlorten Verbindungen unterliegen, an einer Reihe von Beispielen studirt worden waren, versuchte der Eine von uns vor zwei Jahren⁴⁾ noch die letzte, übrig gebliebene Lücke auszufüllen, indem er dialkylirte Amide aromatischer Säuren in den Kreis der Untersuchung hineinzog; diese Versuche führten dann bei der Uebertragung auf Acylverbindungen cyclischer Amine zur Auffindung einer neuen Aufspaltungsmethode für diese Letzteren⁵⁾.

Im Gegensatz zum Phosphorpentachlorid ist das bedeutend reactionsfähigere Phosphorpentabromid bis jetzt noch so gut wie garnicht auf sein Verhalten gegen Säureamide geprüft worden; der einzige Versuch nach dieser Richtung wurde gelegentlich der soeben erwähnten Aufspaltungsarbeiten angestellt: der Eine von uns fand nämlich⁶⁾, dass, genau wie Fünffachchlorphosphor aus Benzoylpiperidin Benzonitril und Dichlorpentaer erzeugt, Bromphosphor die Bildung von Benzonitril und Dibrompentaer veranlasst, und es konnte daraus geschlossen werden, dass primär wohl bei dieser Reaction sich ein den Amidchloriden analoges Amidbromid ($C_6H_5.CBr_2.NH.C_5H_{10}$) bildet. Es erschien uns nun nicht uninteressant, die Reaction zwischen Bromphosphor und Säureamiden etwas näher zu verfolgen, und wir wandten uns zunächst den monoalkylirten Säureamiden zu.

Gemäss der Gleichung:



war hierbei primär die Bildung von Imidbromiden vorauszusehen und man konnte erwarten, dass dieselben sich im grossen Ganzen den Imidchloriden zur Seite stellen würden. Dies trifft nun, wie sich

¹⁾ Ann. d. Chem. 184, 1 [1877]; 214, 193, 257 [1882].

²⁾ Diese Berichte 33, 611 [1900].

³⁾ Diese Berichte 36, 19 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte 37, 2678, 2812 [1904].

⁵⁾ Diese Berichte 37, 2915 [1904].

⁶⁾ Diese Berichte 37, 3210 [1904].

herausgestellt hat, zu, nur ist zu bemerken, dass das Gefüge der Imidbromide ein viel lockeres, ihre Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit eine bedeutend grössere ist.

Amide aliphatischer Säuren (wie z. B. Acetanilid) reagiren mit Bromphosphor unter energischer Entwicklung von Bromwasserstoff: derselbe verdankt seine Entstehung nicht nur der Bildung des Imidbromids, gemäss der obigen Gleichung, sondern auch der sofort eintretenden weiteren Veränderung dieses Letzteren; denn aus der Reaktionsmasse wird durch Wasser kein unverändertes Amid mehr regenerirt, wohl aber enthält dieselbe — genau wie wenn man mit Chlorphosphor arbeitet — Producte basischer Natur. Dieselben sind bei Anwendung von Bromphosphor, da offenbar auch frei werdendes Brom zur Wirkung gelangt, viel schwieriger noch als bei Anwendung von Chlorphosphor zu fassen, und wir haben uns daher blos auf orientirende Versuche beschränkt, auf die wir hier nicht näher eingehen wollen. — Von Amiden aromatischer Säuren lassen sich bekanntlich solche, die auch am Stickstoff einen aromatischen Rest tragen, in Imidchloride von sehr grosser Beständigkeit (z. B. Benzanilidimid-chlorid, $C_6H_5.C.Cl:N.C_6H_5$) überführen. Lässt man auf Benzanilid PBr_3 einwirken, so findet beim Erwärmen eine Verflüssigung statt, und man erhält unter Bromwasserstoffentwicklung eine dunkelrothe Masse, die beim Erkalten zu einem roth-gelben Kuchen erstarrt. Die Verbindung, die mit Wasser sofort Benzanilid regenerirt, löst sich in Chloroform und kann daraus durch Aether oder Ligroin gefällt werden, zieht aber so ungemein schnell Feuchtigkeit aus der Luft an, dass sie nicht analysirt werden konnte. Im Gegensatz zum Imidchlorid lässt sie sich weder bei gewöhnlichem Druck, noch im Vacuum destilliren, sondern erleidet dabei eine tiefgreifende Zersetzung.

Recht günstig waren schliesslich die Resultate, die wir bei solchen Amiden aromatischer Säuren bekommen haben, welche am Stickstoff einen aliphatischen Rest tragen. Die diesen Amiden entsprechenden Imidchloride erleiden bekanntlich beim Erhitzen eine — gewöhnlich langsam verlaufende — Spaltung in Chloralkyl und Säurenitril. Dieselbe, nur viel glatter und schneller verlaufende Abspaltung von Bromalkyl findet statt, wenn man mit Bromphosphor arbeitet.

Vermischt man Methyl-benzamid mit PBr_3 , so resultirt unter Bromwasserstoff-Entwicklung eine rothe Flüssigkeit, die mit Wasser das Amid regenerirt und unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit unverändert aufbewahrt werden kann. Es genügt aber schon ein nicht allzu hohes Erwärmen, um die Abspaltung von Brommethyl zu veranlassen, und diese Abspaltung ist bei einmaligem Ueberdestilliren im Vacuum eine vollständige. Unter anfangs nicht unbedeutenden

Manometerschwankungen (Brommethyl-Entwicklung) destillirt fast der ganze Kolbeninhalt unter 20 mm Druck bei 90° als schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit über, die, nachdem sie durch Eiswasser vom Phosphoroxymydrat befreit worden ist, reines, bei 190° siedendes Benzonitril liefert. Der geringe Destillationsrückstand besteht im wesentlichen aus dem bei 232° schmelzenden Kyaphenin.

Ganz ähnlich verläuft die Reaction mit den Homologen des Methylbenzamins, z. B. dem Benzyl-benzamid. Das — auch hier roth gefärbte — flüssige Einwirkungsproduct von PBr_3 destillirt unter 20 mm Druck fast vollständig bei ca. 90° über, und wenn man das Destillat mit Wasser, dann zur Verseifung des Benzonitrils mit Bromwasserstoffsäure behandelt, so erhält man neben Benzoesäure in nahezu theoretischer Ausbeute das bei 198° siedende Benzylbromid.

Die directe Isolirung der hier unzweifelhaft intermediär entstehenden Imidbromide $[\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{Br})\text{:N}.\text{CH}_3]$ und $[\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{Br})\text{:N}.\text{C}_7\text{H}_7]$ ist ungemein schwierig; man erhält sie, wenn man die Reaction zwischen dem Amid und dem Bromphosphor in Chloroformlösung — bis zur Auflösung des Bromphosphors — vor sich gehen lässt und Ligroin zusetzt, als halbfüssige, zähe Niederschläge, die ungemein begierig Feuchtigkeit anziehen.

Einen praktischen Werth gelang es uns aus der leichten und glatten Spaltbarkeit der Imidbromide nach folgender Richtung zu ziehen. Vor kurzem haben wir gezeigt¹⁾, dass die aus den halogenhaltigen Aufspaltungsproducten des Piperidins leicht darstellbaren Diamine: das Hexamethylen- und Heptamethylen-Diamin sich (in Form ihrer Benzoylverbindungen) durch Chlorphosphor in guter Ausbeute in Dichlorhexan, $\text{Cl}.\text{[CH}_2\text{]}_6.\text{Cl}$, und Dichlorheptan, $\text{Cl}.\text{[CH}_2\text{]}_7.\text{Cl}$, überführen lassen. Um von diesen Dichloriden zu den bedeutend reactionsfähigeren und daher für synthetische Zwecke werthvolleren Dibromiden zu gelangen, muss man einen nicht ganz bequemen Weg einschlagen: man muss durch längere Einwirkung von überschüssigem Phenolnatrium das Chlor durch Phenoxylreste ersetzen und dann durch Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf höhere Temperatur unter Druck Phenoxyl gegen Brom austauschen. Durch Uebertragung der Imidbromidsplaltung auf das Hexamethylen- und Heptamethylen-Diamin lässt sich nun, wie wir fanden, die Darstellung der beiden Bromide sehr vereinfachen.

1.6-Dibrom-hexan. Wird Dibenzoylhexamethylen-diamin, welches genau wie bei dem Chlorphosphorversuch nicht in absolut reinem

¹⁾ Diese Berichte 38, 2340 [1905].

Zustande vorzuliegen braucht, mit Phosphorpentabromid vermischt, so schmilzt das Gemenge beim Erwärmen (am besten erwärmt man vorsichtig mit freier Flamme) zu einer blutrothen Flüssigkeit zusammen. Beim Destilliren gehen zunächst unterhalb von 100° (ca. 20 mm Druck) POBr_3 und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN}$ über, und unter allmählichem Ansteigen des Thermometers bis gegen 120° destillirt dann wasserhelles Dibromhexan. Man unterbricht die Destillation, wenn die übergehenden Antheile anfangen, sich zu färben (in der Regel ist dann nur noch ein kleiner Rückstand im Destillirkolben vorhanden), giesst das Destillat in Eiswasser, verseift durch Erhitzen das Benzonitril, nimmt das Dibromhexan in Aether auf, wäscht mit verdünntem Alkali und destillirt zur Reinigung mit Wasserdampf. Es verflüchtigt sich ohne Rückstand und stellt nach dem Trocknen über Chlorcalcium eine wasserhelle, dem Dibrompentan sehr ähnlich riechende Flüssigkeit dar. Es siedet unter 12 mm Druck constant bei $115-116^{\circ}$ übereinstimmend mit den Angaben Perkin's¹⁾ und Solonina's²⁾, die es aus dem Hexandiol-Diäthyl- resp. -Diphenyl-Aether bereits isolirt haben.

0.1341 g Sbst.: 0.1660 g CO_2 , 0.0670 g H_2O . — 0.1688 g Sbst.: 0.2610 g AgBr.

$\text{Br}[\text{CH}_2]_6\text{Br}$. Ber. C 29.51, H 4.81, Br 65.57.

Gef. » 29.38, » 4.88, » 65.80.

Durch Kochen mit Phenolnatrium wird das Dibromid quantitativ in das bei 83° schmelzende 1.6-Diphenoxyhexan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}[\text{CH}_2]_6\text{OC}_6\text{H}_5$, übergeführt, woraus folgt, dass die Imidbromidsplaltung ohne Veränderungen innerhalb der Hexamethylenkette erfolgt.

1.7-Dibrom-heptan wird genau in derselben Weise aus Dibenzoylheptamethylendiamin dargestellt. Es stellt, entsprechend den Angaben Solonina's, der es in kleiner Menge aus dem Diphenoxyheptan dargestellt hat (l. c.), eine wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit dar, die unter 20 mm Druck bei $138-140^{\circ}$ siedet.

0.1603 g Sbst.: 0.1899 g CO_2 , 0.0807 g H_2O . — 0.1816 g Sbst.: 0.2689 g AgBr.

$\text{Br}[\text{CH}_2]_7\text{Br}$. Ber. C 32.56, H 5.43, Br 62.00.

Gef. » 32.31, » 5.63, » 61.50.

Auch hier folgt aus der quantitativen Bildung des bei 53° schmelzenden Diphenoxyheptans, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}[\text{CH}_2]_7\text{OC}_6\text{H}_5$, dass ein einheitlicher Körper mit endständigen Bromatomen vorliegt.

Da man die Bromphosphor-Destillation selbst mit grossen Quantitäten Material vornehmen kann, da ferner die Ausgangsbasen — gerade in Form ihrer Benzoylverbindungen³⁾ — ohne Schwierigkeit in

¹⁾ Journ. chem. Soc. 65, 597 [1894].

²⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 30, 606 [1899].

³⁾ Braun und Müller, diese Berichte 38, 2203 [1905].

grösserer Menge zu beschaffen sind, so dürften das Dibromheptan und das Dibromhexan (von denen das Letztere übrigens auch aus Bromphenoxypropan, $\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$, über das Diphenoxyhexan nach Hamonet¹⁾ wohl nicht schwer zu erhalten wäre) in die Reihe der verhältnissmässig leicht zugänglichen Verbindungen gerückt sein. In der Reihe der aliphatischen Dibromide — vom Methylen- bis zum Heptamethylen-Dibromid — ist demnach nur noch ein einziges vorhanden, dessen Darstellung erhebliche Schwierigkeiten bietet: es ist dies das Tetramethylen-dibromid, $\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{Br}$. Durch Anwendung der so glatten Imidbromid-Spaltungsmethode hoffen wir demnächst auch für die Synthese dieses noch fehlenden Gliedes einen leicht gangbaren Weg zu finden.

Frankfurt a/M., Mai 1906.

311. A. Eibner und O. Laue: Ueber gemischte Azoverbindungen. II

[Mittheilung aus dem organisch-chem. Laborat. d. techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 25. Mai 1906.)

1. 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-azobenzol. Die Resultate der ersten Mittheilung des Einen von uns²⁾ zur Frage der Constitution dieser Verbindung wurden inzwischen ergänzt, und es ist hierüber Folgendes nachzutragen:

a) Einwirkung von Brom auf 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-azobenzol: die in Chloroformlösung erhaltenen dunkelbraunrothen, prismatischen Krystalle geben an der Luft Brom ab und zeigen das Verhalten der typischen Perbromide:

0.1736 g Subst.: 0.2576 g AgBr. — 0.1954 g Subst.: 0.2899 g AgBr.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{OBr}_6$. Ber. Br 63.48. Gef. Br 63.24, 63.10.

Nach Behandlung des Perbromids mit Ammoniak etc. hinterbleibt eine bromhaltige Substanz, die durch Alkoholat nicht entbromt wird; aus Aether-Chloroform feine orangerothe, verfilzte Nadeln, Schmp. 227°, bildend.

0.1595 g Subst.: 0.1382 g AgBr. — 0.1425 g Subst.: 0.1220 g AgBr.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{OBr}_2$. Ber. Br 36.69. Gef. Br 36.87, 36.42.

Letztere Verbindung ist also Dibrom-pyrazolon-azobenzol. Es wurden an das Pyrazolonazobenzol 4 Brom addirt und 2 Brom durch Substitution aufgenommen. Die Orte der Bromatome im Dibromid

¹⁾ Compt. rend. 136, 96, 244 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 2687 [1903].