Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Königsberg i. Pr.

VI. Über Abkömmlinge der Diphenyl- bromessigsäure;

von *H. Klinger* und *G. Nickell*.

(Eingelaufen am 11. Mai 1912.)

Die folgenden Untersuchungen wurden ursprünglich in der Hoffnung unternommen, von den Estern der Diphenylbromessigsäure leichter zu denen der Tetraphenylbernsteinsäure zu gelangen, als von den entsprechenden gechlorten Verbindungen aus. Hierüber soll später berichtet werden. Auf dem Wege zu unserem Ziele haben wir sozusagen nebenbei die nachstehend beschriebenen Verbindungen dargestellt, um das Material zum Vergleich von Diphenyl- mit Diphenylenverbindungen zu vermehren.¹⁾

Diphenylbromessigsäurebromid,

Phosphorpentabromid wirkt weniger lebhaft auf Benzilsäure ein, wie Phosphorpentachlorid. Die Mischung der beiden (2 Mol. : 1 Mol.) mußte auf dem Wasserbade erwärmt werden, um die Umsetzung zu beenden; hierbei entweicht neben Bromwasserstoff auch etwas Brom. Die schließlich entstehende rotbraune Lösung wurde in Eiswasser gegossen, wobei sich das Bromid braunrot, krümlig, krystallinisch ausscheidet.

Es wurde gut gewaschen und auf Tontellern schnell getrocknet. Aus 20 g Benzilsäure erhielten wir 30 g, also beinahe die theoretische Ausbeute.

¹⁾ Vgl. Gustav Nickell, Beitrag zur Kenntnis der Benzilsäure und Diphenylenglykolsäure. Die Tetraphenylbernsteinsäure. Dissert. Königsberg 1899.

Das Bromid zersetzt sich leicht; an der Luft und auch im Vakuum spaltet es Bromwasserstoff ab. Mit viel Wasser übergossen, hält es sich überdies länger, wie bloß durchfeuchtet. Durch feuchten Äther wird es in Benzilsäure verwandelt.

In Chloroform, Äther, Benzol, Alkohol löst es sich leicht; zum Umkrystallisieren diente siedendes Ligroin, woraus es in farblosen, säulenartigen Krystallen erhalten wird. Es schmilzt bei 64—65^{0.1)}

0,5051 g lieferten 0,5318 AgBr.

0,5199 g „ 0,5470 AgBr.

Ber. für $C_{14}H_{10}Br_2O$		Gef.
Br	45,17	44,80 44,77

Ester der Diphenylbromessigsäure konnten wir aus diesem Bromid nicht erhalten; mit Methyl- und Äthylalkohol entstanden daraus auch in der Kälte die Ester der Methoxyl- und Äthoxyldiphenylelessigsäure, wie in der folgenden Abhandlung besprochen wird.

Beim Erwärmen des Bromids mit überschüssigem Anilin bildet sich das bei 181—182⁰ schmelzende *Diphenylanilidoessigsäureanilid*, $(C_6H_5)_2C(NHC_6H_5)CO(NH.C_6H_5)$, das beim Erhitzen mit starker Salzsäure in das *Benzilsäureanilid*, $(C_6H_5)_2C(OH)CONH.C_6H_5$, vom Schmelzp. 175⁰ übergeht.²⁾

Diphenylbromessigsäureanilid.

Auf dieselbe Weise wie das entsprechende Chlorid gewonnen³⁾ — aus 1 Mol. Diphenylbromessigsäurebromid und 2 Mol. Anilin in ätherischer Lösung —, krystallisiert es in kleinen Nadeln, die bei 85—86⁰ schmelzen. Daneben bilden sich geringe Mengen des Diphenylanilidoacetanilids.

¹⁾ Das Bromid ist auch von Staudinger aus Diphenylketen und Brom dargestellt [diese Annalen **356**, 121 (1907)], aber nicht weiter untersucht worden.

²⁾ Vgl. diese Annalen **389**, 259 (1912).

³⁾ Diese Annalen **389**, 256 (1912).

Das Bromanilid ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus heißem Chloroform läßt es sich besonders gut umkrystallisieren. Es gibt leicht Bromwasserstoff ab, weshalb auch sein Bromgehalt zu niedrig gefunden wurde.

0,4142 g lieferten 0,1996 AgBr.

0,4146 g „ 0,2002 AgBr.

Ber. für $C_{20}H_{16}OBrN$		Gef.
Br	21,84	20,51 20,50

Schon beim Kochen mit Alkohol geht die Verbindung in das *Anilid der Diphenyläthoxylessigsäure*, $(C_6H_5)_2C(OC_2H_5)CONHC_6H_5$, Schmelzp. 130° über.¹⁾

Verhalten der Anilide der Diphenylchlor- und Diphenylbromessigsäure beim Erhitzen.

Wenn das Diphenylbromessigsäureanilid für sich erhitzt wird, so beginnt bei 140° Abspaltung von Bromwasserstoff. Die Temperatur wurde langsam bis 230° gesteigert, wobei die Gasentwicklung aufhörte. Die dunkelbraune Schmelze erstarrt beim Erkalten krystallinisch; nachdem sie mit Wasser gewaschen, wurde sie aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich aus der Lösung mikroskopische Stäbchen ab, die bei 225° schmelzen.

Da das Bromanilid sich leicht zersetzt und rein in schlechter Ausbeute gewonnen wird, stellten wir mit dem leichter zugänglichen *Diphenylchloressigsäureanilid* denselben Versuch an.

10 g davon wurden im Ölbad erhitzt. Bei 150° Badtemperatur begann die Abspaltung von Chlorwasserstoff, der in Normallauge aufgefangen wurde. Die Schmelze färbt sich erst rotbraun, dann braunschwarz. Die Temperatur wurde bis 230° gesteigert; im ganzen erhitzten wir $1\frac{1}{2}$ Stunden.

Über der wieder erstarrten Masse befand sich ein

¹⁾ Vgl. diese Annalen 389, 258 (1912).

Sublimat grünweißer Nadelchen — die aus der sogleich zu beschreibenden Verbindung bestanden.

In der oben angegebenen Weise, schließlich durch Umkrystallisieren aus Benzol, erhielten wir prismatische Nadelchen, die bei 225—226° schmolzen und unzersetzt sublimierten.

Die Reaktion läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

Aus 10 g Chloranilid waren 1,04 g = 10,4 Proz. Chlorwasserstoff abgespalten, während sich 11,3 Proz. berechnen.

Die aus Benzol erhaltenen Krystalle verwittern an der Luft sehr schnell; 4 Stunden auf 110—120° erhitzt, verloren sie 12,12 Proz. an Gewicht; für 1 Mol. Krystallbenzol berechnen sich 13,68 Proz.

0,1199 g (benzolfrei)	lieferten	0,3694 CO ₂	und	0,0619 H ₂ O.
0,1120 g	„	0,3453 CO ₂	„	0,0559 H ₂ O.
0,5256 g	„	23 ccm Stickgas	(bei 9,5° und 756 mm Druck).	
0,5312 g	„	22 ccm Stickgas	(bei 10° und 744 mm Druck).	

	Ber. für C ₄₀ H ₃₀ N ₂ O ₂	Gef.	
C	84,16	84,02	84,08
H	5,30	5,77	5,58
N	4,92	5,2	4,8

Ihrer Entstehung nach kann diese Verbindung ein *Diphenyl-β-δ-tetraphenyl-α-γ-diketopiperazin*,

sein. Ihr chemisches Verhalten, soweit wir es untersucht haben, spricht nicht dagegen, doch fehlt noch die Bestimmung des Molekulargewichtes. Als 1 g davon, in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 2 g 50 prozentiger Kalilauge 2½ Stunden gekocht wurden, blieben sie unverändert. Auch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure auf 160° war ergebnislos. Ebenso erwies sich die Verbindung

gegen konz. Salzsäure und Schwefelsäure, sowie rote rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig.

Durch wäßrige, bei 10° gesättigte Jodwasserstoffsäure wurde das vermeintliche Piperazin nach 36 stündigem Erhitzen auf 140—150° zum Teil in eine Verbindung übergeführt, die aus Benzol in Nadeln und Stäbchen krystallisierte, bei 250—253° schmolz und sich in ihrer Zusammensetzung von dem Ausgangsstoff nur wenig unterschied (Gef. 84,23 Proz. C, 5,85 Proz. H).

Wir haben jedoch diese Wege nicht weiter verfolgt.

Diphenylamidoessigsäureamid,

Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine gekühlte Lösung des Dibromids in der fünffachen Menge trocknen Äthers scheidet sich ein weißes, pulveriges Gemisch von Bromammonium und *Diphenylamidoessigsäureamid* aus, das durch Wasser leicht getrennt werden kann. Im Äther blieben nur geringe Mengen des Amids gelöst.

Das Amidoamid ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform; aus Benzol wird es in kleinen farblosen Krystallen vom Schmelzp. 144—145° erhalten.

0,2329 g	lieferten	0,6340 CO ₂	und	0,1357 H ₂ O.
0,2089 g	„	0,5682 CO ₂	„	0,1200 H ₂ O.
0,3073 g	„	32 ccm Stickgas	(bei 16,8° u. 765,5 mm Druck).	
0,3053 g	„	33 ccm	„ („ 18,5° „ 764,5 mm „).	
0,3028 g	„	31 ccm	„ („ 17,5° „ 768 mm „).	
	Ber. für	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O	Gef.	
C	74,27		74,24 74,18	—
H	6,24		6,52 6,43	—
N	12,42		12,16 12,47 11,92	

Aus unseren Versuchen über gechlorte und gebromte Abkömmlinge der Diphenyl- und Diphenylenessigsäure ergibt sich folgendes. Bei den Diphenylenverbindungen ist das Halogenatom viel weniger leicht ersetzbar,

wie bei den Diphenylverbindungen. Nach 6 stündigem Erwärmen auf 54° mit der 50 fachen Menge Alkohol (spez. Gew. 0,810) wurden z. B. 52 Proz. Diphenylchlor-essigsäuremethylester zersetzt, während Diphenylchlor-essigsäureäthylester kaum verändert wurde. Aus dem Diphenylbromessigsäurebromid lassen sich in der Kälte durch Methyl- und Äthylalkohol die Ester der Diphenylbromessigsäure in sehr guter Ausbeute gewinnen; aus dem Diphenylbromessigsäurebromid dagegen erhielten wir nur Ester der Methoxyl- und Äthoxyldiphenylessigsäure.

Ähnlich verschieden verhalten sich die Dibromide gegen Ammoniak. Auch hier wird durch die Diphenylengruppe das mit ihr an demselben Kohlenstoffatom stehende Bromatom geschützt, während bei dem Diphenylbromessigsäurebromid beide Bromatome durch Amidogruppen ersetzt werden. Gegen Anilin verhalten sich die beiden Dibromide anscheinend gleich und ähnlich wie die entsprechenden Dichloride. Mit 2 Mol. Anilin ergeben sie die Anilide der gebromten Säuren, mit 4 Mol. Anilin die Anilidoanilide. Bei den Bromaniliden aber macht sich der Unterschied in der Beständigkeit wieder bemerkbar. Das Diphenylbromacetanilid wird durch Kochen mit Alkohol nicht oder nur langsam verändert; aus dem Diphenylbromacetanilid entsteht dabei das Diphenyläthoxyacetanilid, $(C_6H_5)_2C(OC_2H_5)CONH.C_6H_5$. Die größere Beständigkeit des Diphenylanilidoessigsäureanilids, $(C_6H_4)_2 : C(NHC_6H_5).CO.NH.C_6H_5$, zeigt sich auch gegenüber starker Salzsäure, durch welche die entsprechende Diphenylverbindung leicht in das Anilid der Benzilsäure übergeführt wird.