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

XXXII. Vergleich der mit den α -Bromfettsäureestern in
Reaction gebrachten aromatischen Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von
Hrn. R. Stelzner.)

Nachdem nun meine Versuche über die nach dem Schema:

verlaufenden Verkettungen abgeschlossen sind, will ich im Folgenden die Resultate etwas allgemeiner formuliren. Das Ziel der Arbeit war die Aufklärung des indirecten Einflusses von X, Y, a und b auf den quantitativen Verlauf der Reaction. Soweit eine Umsetzung überhaupt stattfand, war auch die Verkettung eingetreten: ein Uebergang eines α -Bromfettsäureesters unter Bromwasserstoffabspaltung in ein Derivat der Akrylsäurereihe war weder bei den primären, noch bei den secundären Basen beobachtet worden. Zu der eben charakterisirten Reaction gab nur die tertiäre Base, Dimethylanilin, und zwar beim α -Bromisobuttersäure- und α -Bromisovaleriansäure-Ester Veranlassung¹⁾.

Der Einfluss des ersten Substituenten a wurde beim Brompropionsäureester (a = CH₃), Brombuttersäureester (a = C₂H₅), Bromisovaleriansäureester [a = CH(CH₃)₂] und Bromphenylelessigsäureäthylester (a = C₆H₅) verfolgt. In allen Fällen ergab sich beim Vergleich der analogen, aber bei verschiedenen Temperaturen angestellten Versuche, dass höhere Temperatur die Umsetzung erhöht. Die Fehler, welche der angewendeten Methode naturgemäss anhaften, dürften auf etwa 5 pCt. veranschlagt werden, sodass also nur grössere Abweichungen als wirkliche Verschiedenheiten berücksichtigt werden können.

Bei der nachträglichen Controlle einiger Versuchszahlen haben sich gegenüber den früher mitgetheilten Zahlen Veränderungen ergeben, die ich kurz hier anführen will.

Ortho-Toluidin (5.35 g), mit α -Brompropionsäureester (4.5 g) 4 Stdn. auf 100° erhitzt, ergaben a) 80.5, b) 80.0 pCt. Umsetzung. Dass früher²⁾ nur 54.2 pCt. gefunden waren, beruht darauf, dass zur Reinigung des Toluidinbromhydrats Chloroform verwendet worden war. Darin aber ist das Salz stärker löslich, als in den sonst benutzten Waschflüssigkeiten, wie folgender Versuch zeigt.

¹⁾ Siehe die vorstehende Mittheilung.²⁾ Diese Berichte 30, 2464.

2.5 g Salz, mit je 50 ccm Lösungsmittel bei 18° dreiviertel Stunden im Schüttelapparat geschüttelt, filtrirt, mit 10 ccm nachgespült, ergaben bei

	Chloroform	Aether	Benzol	Ligroin (56—60° Sdp.)
Ungelöst:	1.8376	2.4312	2.4895	2.4795
Gelöst:	0.5752	0.0370	0.0050	0.0030
Mithin:	23.0 pCt.	1.48 pCt.	0.2 pCt.	0.13 pCt.

m-Toluidin setzt sich unter den früher ¹⁾ angegebenen Bedingungen mit α -Bromisovaleriansäureester zu 43.51 pCt. um.

Aethylanilin wurde nachträglich auch bei 100° bestimmt ²⁾. Die Umsetzungen betrugen mit α -Brombuttersäureester: 22.5 pCt.; mit α -Bromisobuttersäureester: 5.3 pCt.; mit α -Bromisovaleriansäureäthylester: 2.0 pCt.

Dass die l. c. sub 4 angegebene Zahl durch 14.6 zu ersetzen ist, habe ich bereits in der XXVII. Abhandlung (über Benzylanilin) mitgetheilt.

Für den Fall $a = CH_3$ (Propionderivate) ordnen sich die Basen folgendermaassen, wobei mit den nahezu den theoretischen Werth der Umsetzung zeigenden begonnen werde:

	X	Y	bei 100°	120—130°
Benzylamin	$C_6H_5 \cdot CH_2$	H	98 pCt.	—
Anilin	C_6H_5	H	95 »	95 pCt.
<i>m</i> -Toluidin	$CH_3 \cdot C_6H_4$	H	94 »	—
<i>p</i> -Toluidin	$CH_3 \cdot C_6H_4$	H	92 »	93 pCt.
<i>m</i> -Xylidin	$(CH_3)_2 \cdot C_6H_3$	H	91 »	96 »
Piperidin	$(CH_2)_5$	H	91 »	—

Es folgen:

	X	Y	100°	120—130°
<i>p</i> -Chloranilin . . .	$Cl \cdot C_6H_4$	H	92 pCt.	—
Methylanilin . . .	C_6H_5	CH_3	90 »	—
<i>m</i> -Chloranilin . . .	$Cl \cdot C_6H_4$	H	87 »	—
Aethylanilin . . .	C_6H_5	C_2H_5	79 »	96 pCt.
<i>o</i> -Toluidin	$CH_3 \cdot C_6H_4$	H	80 »	96 »
Nitrotoluidin (1,2,4) .	$NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$	H	71 »	88 »
<i>o</i> -Chloranilin . . .	$Cl \cdot C_6H_4$	H	61 »	—
<i>m</i> -Nitrilanilin . . .	$NO_2 \cdot C_6H_4$	H	59 »	87 pCt.
<i>p</i> -Nitrilanilin . . .	»	»	5 »	80 »
Benzylanilin	C_6H_5	$CH_2 \cdot C_6H_5$	0 »	50 »
Nitrotoluidin (1,2,5) .	$NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$	H	0 »	42 »
<i>o</i> -Nitrilanilin	$NO_2 \cdot C_6H_4$	H	0 »	14 »
Nitrotoluidin (1,3,4) .	$NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$	H	0 »	7 »
Diphenylamin	C_6H_5	C_6H_5	0 »	0 »

¹⁾ l. c. 2468 sub 14.

²⁾ l. c. 3179.

Die soeben aufgestellte dynamische Scala gilt auch, soweit untersucht, für $a = C_2H_5$:

	bei 120–130°
Benzylamin	94 pCt.
<i>p</i> -Toluidin	93 »
<i>m</i> -Xylidin	89 »
<i>m</i> -Toluidin	87 »
Anilin	86 »
<i>o</i> -Toluidin	81 »

Die Unterschiede sind hier also sehr gering, gross dagegen z. B. bei den secundären Basen:

	bei 120–130°
Aethylanilin	66 pCt.
Benzylanilin	13 »
	bei 100°
Piperidin	88 pCt.
Methylanilin	65 »
Aethylanilin	22 »

Kein Werth ist grösser, als der entsprechende für $a = CH_3$. Besonders auffallend ist das starke Sinken von Aethylanilin (I) gegen Methylanilin (II) bei 100° und von Benzylanilin (III) gegen Aethylanilin bei 120–130°. Der »räumliche Factor« scheint hier in der kritischen Position 1–6 zu Tage zu treten, wie folgende Bezifferung zeigt:

Ein ganz anderes Bild erhält man dagegen für $a = C_6H_5$. Es war ja von vornherein zu erwarten, dass das reagirende Bromatom im Phenylbromessigester lockerer sitzen würde, als in den Alkylbromessigestern. Räumlich-dynamisch lässt sich dies Verhältniss mit den früher bei den Verkettungen des Malonesters beschriebenen vergleichen:

d. h. in den, relativ wasserstoffarme oder sauerstoffreiche Reste enthaltenden Molekeln schwingt das Bromatom an einer exponirteren Stelle, als in den wasserstoffreichen und sauerstoffärmeren Gebilden. Für das Zustandekommen der Verkettung ist aber nicht allein die lockere Stellung des Bromatoms, sondern auch der Bau der zu verkettenden Base von Bedeutung. Hier tritt nun ein bemerkenswerther Einfluss jener Metasubstituenten zu Tage, welche die Nitrogruppe enthalten. Diese erhöhen die Umsetzung im Vergleich mit der des Anilins:

Dem Anilin nahe stehen:

Auffallend erscheint, dass das Xylidin mit 68 pCt. die folgende Gruppe und insbesondere das *o*-Toluidin (43 pCt.) überragt. Dieser Fall steht nicht vereinzelt da: er wiederholt sich, wie unten gezeigt wird, bei der Verkettung mit α -Bromisobuttersäureester: 61 bzw. 47 pCt., und ein ähnliches Verhältniss hat N. Menshutkin¹⁾ bei der Umsetzung der Basen mit Allylbromid gefunden:

Man ersieht daraus, dass der »hemmende« oder »schützende« Einfluss der Orthosubstituenten sich durchaus nicht immer gleichartig äussert. Insbesondere werde ich später bei meinen Studien über die Phenole Analoges mittheilen und dann auch der Frage näher treten, wie weit die meist angenommene Symmetrie des Benzolringes durch Einfügung zweier Gruppen, insbesondere bei verschiedenen Temperaturen, verändert zu werden scheint.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2966—2975.

Es folgt nun eine Gruppe von Basen, die sich mit 40—50 pCt. verketteten, bei denen mithin keine speciellen Unterschiede auftreten:

Piperidin mit 51 pCt.

o-, *m*-, *p*-Toluidin mit 43, 48, 43 pCt.

o-Chloranilin, Aethylanilin, Benzylanilin mit 49, 47, 40 pCt.

Ferner *o*-Nitrilanilin mit 42 pCt. und das dem *o*-Toluidin entsprechende Nitrotoluidin:

Am ungünstigsten erweist sich das zuletzt formulirte Isomere, während das Diphenylamin mit 27 pCt. die vorletzte Stelle einnimmt. Die zuletzt genannten Basen waren ja auch, wie oben gezeigt wurde, für $\alpha = \text{CH}_3$ die ungünstigsten. — Ordnet man die Basen nach der Art ihrer Substituenten in fünf Gruppen, so ergibt sich folgendes Bild:

I. Alkylierte Aniline:

o-Toluidin 43 pCt. *p*-Toluidin 43 pCt. *m*-Toluidin 48 pCt. *m*-Xylidin 68 pCt.

II. Chloraniline:

ortho 49 para 72 meta 71

III. Nitroaniline:

ortho 42 para 63 meta 77

IV. Nitrotoluidine:

$\left\{ \begin{array}{l} -\text{NH} \\ -\text{CH}_3 \\ -\text{NO}_2 \end{array} \right. \begin{array}{l} 1 \\ 4 \\ 2 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 5 \end{array} \right. \begin{array}{l} 45 \\ 45 \\ 45 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 4 \\ 3 \end{array} \right. \begin{array}{l} 84 \\ 84 \\ 84 \end{array}$
--	--	--

V. Secundäre Basen:

Phenylanilin 27 pCt.	Benzylanilin 40 pCt.	Aethylanilin 47 pCt.
Piperidin 51		Methylanilin 69

Von den 20 untersuchten Fällen ist bei 12 Basen der Einfluss von Phenyl statt Methyl ungünstiger, bei 8 dagegen günstiger. Letztere sind die sämtlichen Nitrobasen und die beiden secundären Basen: Benzylanilin und Diphenylamin, erstere die Alkyl- und Chlor-Derivate. Es ist also hier eine ähnliche Scheidung in zwei Gruppen aufgetreten, wie sie den bekannten Substitutionsregeln der Benzolreihe zu Grunde liegt: offenbar eine merkwürdige Aeusserung der indirecten Wirkungen.

Für den Fall $\alpha = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, α -Bromisovaleriansäureäthylester, ergaben sich ganz allgemeine Erschwerungen der Verkettungen. Die secundären Basen reagiren, ausser Piperidin (49 pCt. bei 100°), fast garnicht. Bei 100° Methylanilin 0; Aethylanilin 2 pCt. Bei 120—130° Aethylanilin 8; Benzylanilin 0; Diphenylamin 0 pCt.

Die doppelte Verzweigung am Kohlenstoff (Isopropylradical) in Combination mit der doppelten Verzweigung am Stickstoff äussert sich mithin, wie erwartet, dynamisch höchst ungünstig. Beim Piperidin allein ist diese, gegenüber dem sich nähernden Verkettungsrest als rückstossend anzusehende Wirkung der Zweige dadurch vermindert, dass diese selbst einem Ringe angehören, mithin nicht in den ausgedehnten Bahnen zu schwingen vermögen, wie die unter einander nicht verketteten, beiden Zweige der andern Basen. — Von den primären Basen überragt auch hier das Benzylamin mit 88 pCt. bei 120—130° alle andern:

<i>m</i> -Toluidin 44,	<i>p</i> -Toluidin 38,
Anilin 28,	<i>o</i> -Toluidin 14.

Hier schliesst sich endlich auch das dem *o*-Toluidin analog gebaute Xylidin mit 14 pCt. an. —

Der Fall $a = \text{CH}_3$ und $b = \text{CH}_3$ gestaltet sich wieder günstiger, was einmal mit der früher öfters charakterisirten, intermolekularen Umlagerung:

— Verkettung in der β - statt in der α -Stelle — zusammenhängt, da hierbei der zweite Methylzweig verschwindet, ferner aber auch im Sinne der Collisionshypothese gedeutet werden kann: bei Isovaler- (I) ist die kritische Position 1 und 1 zu 5, bei Isobutter- (II) um 1 und 1 zu 4 vorhanden:

Die dynamische Wirksamkeit von X und Y zeigt ein ähnliches Bild, wie die oben für Propionderivate ($a = \text{CH}_3$; $b = \text{H}$) aufgestellte. Nur Aethylanilin (III) verschiebt sich um zwei Plätze nach unten, was offenbar mit der hier hinzutretenden Collision (1 und 1 zu 5) zusammenhängt.

	bei 100°	bei 120—130°
Benzylamin	— pCt.	90 pCt.
<i>m</i> -Toluidin	62 »	81 »
Piperidin	56 »	— »
<i>p</i> -Toluidin	38 »	77 »
Anilin	24 »	67 »
<i>p</i> -Chloranilin . . .	23 »	— »
<i>m</i> -Xylidin	19 »	61 »

	bei 100°	bei 120—130°
<i>m</i> -Chloranilin . . .	21 pCt.	— pCt.
<i>o</i> -Toluidin . . .	19 »	47 »
Nitrotoluidin-1.2.4 . .	— »	42 »
<i>o</i> -Chloranilin . . .	9 »	— »
<i>m</i> -Nitranilin . . .	8 »	23 »
Methylanilin . . .	8 »	— »
Aethylanilin . . .	5 »	15 »
<i>p</i> -Nitranilin . . .	— »	8 »
Nitrotoluidin-1.2.5 . .	— »	3 »
Nitrotoluidin-1.3.4 . .	— »	3 »
<i>o</i> -Nitranilin . . .	— »	2 »
Benzylanilin . . .	— »	— »
Diphenylanilin . . .	— »	— »

Nachdem somit trotz der Alkyl-Variationen für a und b der Einfluss von X und Y wesentlich derselbe geblieben, verlohnt es sich noch, kurz die Natur von X und Y sowie den Einfluss der Ortho-isomerie zu besprechen. Dass das Benzylamin an der Spitze steht, ist »dynamisch« wohl verständlich. Dadurch, dass zwischen dem Benzolrest und dem Stickstoff der Methylencomplex steht, sind an letzterem Ausweichräume geschaffen, in die die etwa vom Benzol-complex (X) als collidirend zurückweichenden Methyle der Seitenketten ihre Schwingungsbahnen verlegen können. Man vergleiche z. B.

Benzylaminisovaleriansäure-
ester: 88 pCt.

Anilinisovaleriansäure-
ester: 28 pCt.

Derselbe Methylencomplex lässt auch in der ringförmigen Bindung des Piperidins dessen Vorsprung vor den anderen secundären Basen erklärlich erscheinen, sowie den Unterschied zwischen Diphenylamin und Benzylanilin z. B. bei den Propionderivaten:

	bei 100°	bei 120°
$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ C \cdot C \cdot N \\ \quad \quad \\ OC \quad 3 \quad 4 \\ 1 \end{array} < \begin{array}{c} 4 \\ CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \\ 4 \end{array} > CH_2$	91 pCt.	—
$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ C \cdot C \cdot N \\ \quad \quad \\ OC \quad 3 \quad 4 \\ 1 \end{array} < \begin{array}{c} 4 \\ CH_3 \\ C_6H_5 \end{array}$	90 »	—
$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ C \cdot C \cdot N \\ \quad \quad \\ OC \quad 3 \quad 4 \\ 1 \end{array} < \begin{array}{c} 4 \quad 5 \\ CH_2 \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \end{array}$	79 »	96 pCt.

Schwieriger gestaltet sich die Illustration der im Benzolkern vorhandenen Substituenten, da wir ja leider über die Configuration dieses Kerns noch gar nichts wissen. Klar tritt auch hier, wie sonst oft beobachtet, der deprimirende Einfluss der Orthostelle hervor im Gegensatz zur Parastelle; z. B. für Propionsäurederivate:

Die Trisubstitutionsproducte mit besetzter Orthostelle sind die ungünstigsten, z. B. für Isobuttersäurederivate bei 120—130°:

Besonders auffallend ist endlich der erhöhende Einfluss, den in den 3 studirten Fällen die paraständige Methylgruppe ausübt, z. B. für »Isobuttersäurederivate«:

Durch solche Fingerzeige, die ich für die Auswahl des Verkettungsmaterials bei meinen im Gange befindlichen Studien über die Phenole verfolgen werde, hat sich mir mehr und mehr die Ueberzeugung aufgedrängt, dass die sechs Benzolkohlenstoffatome in den Benzolderivaten stark aus den symmetrischen Schwingungsbahnen, die sie in Benzol selbst durchlaufen mögen, herausgedrängt sind, wie ich dies schon vor einigen Jahren in meinem »Handbuch der Stereochemie«¹⁾ erörtert habe.

509. Georg Heyl: Ueber Oxydiphenylenketon.

(Eingegangen am 23. November.)

Vor einigen Jahren hat Staedel²⁾ ein Oxydiphenylenketon (Oxyfluorenon) durch eine eigenthümliche Reaction, nämlich innere Condensation eines Benzophenonabkömmlings, erhalten. Ich habe eine Anzahl von Derivaten desselben dargestellt, die ich im Folgenden kurz beschreibe.

Als Ausgangsmaterial diente *o-o*-Dinitrobenzophenon (Schmp. 188°), welches durch Reduction mittels Eisenpulver und Eisessig nahezu quantitativ in *o-o*-Diamidobenzophenon (Schmp. 132–133°) verwandelt wurde.

Bei dieser Reduction wurde das *o-o*-Nitroamidobenzophenon aufgefunden. Lange, braungelbe Nadeln. Schmp. 149–150°.

Von Derivaten des *o-o*-Diamidobenzophenons wurden dargestellt:

Diacetverbindung,
$$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \quad \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \end{array}$$
 Schwachgrünliche, durchsichtige, derbe Krystalle. Schmp. 154°.

o-o-Diodobenzophenon,
$$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{J} \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{J} \end{array}$$
 Weisse, glänzende Blättchen. Schmp. 106–107°.

Feste Diazoverbindung,
$$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H} \end{array}$$
 Weisse Nadelchen. Verpufft beim Erhitzen. Im Capillarröhrchen bei 111–112° Zersetzung unter lebhafter Stickstoffentwicklung.

Mit α -Naphtol prachtvolle Carmoisinrothfärbung.

¹⁾ S. 788 ff.

²⁾ Diese Berichte 27, 3363; 28, 111 und Ann. d. Chem. 283, 176.