Das aus allen Combinationen isolirte Di- α -crotonyläthylen-di- β -naphtyldiamin stellt weisse Nadeln vom Schmp. 208° dar. Es ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, schwer in Eisessig, noch schwerer löslich in Alkohol, Ligroin und Aether. Durch Letzteren wurde es von den amorphen Reactionsproducten getrennt.

0.1267 g Sbst.: 0.3717 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.1493 g Sbst.: 0.4296 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.1962 g Sbst.: 10.5 ccm N (23°, 756 mm). — 0.1785 g Sbst.: 9.6 ccm N (17°, 758 mm).

C₃₀H₂₈O₂N₂. Ber. C 80.35, H 6.25, N 6.25.

Gef. » 80.03, 80.10, » 6.15, 6.53, » 6.0, 6.22.

Auch hier waren die amorphen Reactionsproducte bromfrei. Das Phenoxyderivat (3 g neben 1.2 g Dicrotonylkörper) war weiss, schmolz bei 55—57° und entspricht im Stickstoffgehalt der Formel (Ber. N 4.40. Gef. N 4.46). Beim α -Naphtoxykörper war die Farbe, wie immer, dunkler, der Schmelzpunkt lag zwischen 65—67°, der der β -Naphtoxyverbindung zwischen 59—60°. Als krystallinisches Individuum konnte keiner dieser Körper charakterisirt werden, die Analysen der Rohproducte ergaben aber Werthe, die den erwarteten Zahlen ziemlich nahe kamen.

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

LXIV. Umsetzungen der Di- α -monobromisobutyryläthylen-diaryldiamine.

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

(Eingegangen am 14. November 1904.)

Die Umsetzungen des Natriumphenolats mit den Bromisobutyrylderivaten verliefen träger als die in der letzten Abhandlung beschriebenen. Nach einstündigem Kochen von 0.5 g Phenolat mit 30 ccm Benzol und den entsprechenden Mengen der Bromkörper waren nach Bestimmungen des Hrn. Wulffius umgesetzt:

X	Isobutyr				Mittel	Normalbutyr
C ₆ H ₅	28.4	29.1	—	—	29 pCt.	44 pCt.
<i>o</i> -CH ₃ .C ₆ H ₄	24.6	25.1	25.7	—	25 »	39 »
<i>p</i> -CH ₃ .C ₆ H ₄	26.4	27.8	—	—	27 »	42 »
α -C ₁₀ H ₇	19.2	19.1	19.1	19.1	19 »	42 »
β -C ₁₀ H ₇	20.6	22.0	23.4	—	22 »	42 »

Unter sich verglichen, machen die Einflüsse der X-Reste sich eigentlich nur für α -Naphthyl geltend. Die Grenzzahlen der Umsetzungen nach 21-stündiger Kochdauer bewegen sich auch hier um 90 pCt. herum, lassen also gleichfalls weder einen spezifischen Einfluss von X noch von Z erkennen:

In Bezug auf das Verhältniss aber von I zu II ergibt sich aus den Mengen der abgespaltenen Hydroxykörper ein charakteristisches Bild. Bei den »günstigen« X-Resten Phenyl, *p*-Tolyl und β -Naphthyl sind die Spaltprocente gering, ja sogar noch geringer als die entsprechenden, in Klammern beigefügten Werthe für Normalbutyryl:

Z	X: C ₆ H ₅	<i>p</i> -C ₆ H ₄ .CH ₃	β -C ₁₀ H ₇
Phenol	? [27]	14 [31]	18 [29]
β -Naphthol	12 [27]	11 [32]	15 [37]
α -Naphthol	20 [37?]	20 [36]	25 [?]

Auch von der Z-Stelle aus äussert sich Phenyl und β -Naphthyl also günstiger als α -Naphthyl.

Die »ungünstigen« X-Reste *o*-Tolyl und α -Naphthyl zeigen Folgendes:

Z	X: <i>o</i> -C ₆ H ₄ .CH ₃	α -C ₁₀ H ₇
Phenol	49 [43]	37 [36]
β -Naphthol	44 [35]	32 [39]
α -Naphthol	54 [50]	44 [48]

d. h. sie stehen in ihrer, die Spaltungstendenz steigernden Wirkung den Normalbutyrylcombinationen (Werthe in den Klammern) sehr nahe. Auch hier wirkt α -Naphthyl von der Z-Stelle aus wie bei der obigen Gruppe im Sinne von II befördernd.

Die qualitative Aufklärung des Reactionsverlaufs hat, entsprechend diesen Zahlenverhältnissen, bald die normalen Verkettungsproducte I, bald die Spaltkörper II als leichter isolirbar ergeben:

Bei den Anilinderivaten sind von den drei Verkettungskörpern nur die mit Phenol und β -Naphthol krystallinisch erhalten worden, das α -Naphtholproduct ist amorph.

Beim *p*-Toluidin sind alle drei normalen Verkettungsproducte krystallinisch isolirt worden.

Die β -Naphthylaminbase ergab — wie die Anilinverbindung — für Phenol und β -Naphthol krystallinische Verkettungskörper, für α -Naphthol amorphe Producte.

Beim *o*-Toluidin wurde nur vom β -Naphthol (geringster Spaltbetrag) das Verkettungsproduct, vom Phenol und α -Naphthol aber das Spaltproduct, alle im krystallinischen Zustand, erhalten.

Bei der α -Naphthylamincombination trat das Spaltproduct bei allen drei Hydroxykörpern krystallinsch auf, in geringster Menge bei der β -Naphtholcombination.

Ob die Verkettungskörper dem obigen Schema I entsprechen oder in Folge intermolekularer Umlagerung¹⁾ zu β -Derivaten:

geworden sind, kann zur Zeit nicht entschieden werden. Im letzteren Falle wären wegen der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome je zwei Stereoisomere zu erwarten. Mit Berücksichtigung der Spaltkörper (II) und der eventuellen Zwischenkörper:

wären im Ganzen 6 Endproducte zu suchen. Diesbezügliche Versuche wurden bei einzelnen Combinationen unternommen und führten in der That zu definirbaren Nebenproducten, meist aber scheiterten sie an der Leichtlöslichkeit der aus den letzten Mutterlaugen stets harzig oder amorph hinterbleibenden Antheile.

Im Falle der β -Naphthol ($\text{Z} = \text{C}_{10}\text{H}_7$)-*o*-Tolyl ($\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$)-Combination wurde constatirt, dass die Abspaltung aus dem normalen Product I nicht bei 30-stündigem Kochen in Xylollösung, wohl aber beim Erhitzen auf 300—340° eintritt.

Di- α -monobromisobutyryläthylendiphenyldiamin,

wurde sowohl nach der früher²⁾ beschriebenen Methode als mittels Pyridin dargestellt. Die Umsetzungswerthe sind die folgenden:

¹⁾ Vergl. C. A. Bischoff und P. Walden, Handbuch der Stereochemie, S. 772 ff, sowie C. A. Bischoff, diese Berichte 34, 2145 [1901].

²⁾ Diese Berichte 25, 3257 [1892].

Natriumphenolat (99.4 pCt.)	Bromkörper	20 ccm	pCt. NaBr
0.9355 g	2.0565 g	Benzol	97.3
0.8968 »	1.9714 »	Toluol	95.7
0.972 »	2.1376 »	Xylol	94.8
Natrium- α -naphtolat (99.6 pCt.)			
1.3348 g	2.0504 g	Benzol	89.9
1.3974 »	2.1465 »	Toluol	91.5
1.3466 »	2.0685 »	Xylol	90.0
Natrium- β -naphtolat (101.0 pCt.)			
1.313 g	2.017 g	Benzol	93.6
1.3198 »	2.0273 »	Toluol	95.6
1.1740 »	1.3033 »	Xylol	98.3

Die sämmtlichen Portionen reagirten nach 21-stündigem Kochen noch schwach alkalisch, ebenso die grösseren Portionen, die länger gekocht wurden. Die aus 4 g Natriumphenolat und 8.33 g Bromkörper sowohl in Benzol- als in Xylol-Lösung (je 100 ccm) nach 30 Stunden gebildete Menge abgespaltenen Phenols konnte nicht bestimmt werden, da eine bei der Rectification eintretende Zersetzung die Destillation unsicher machte.

7.0212 g α -Naphtolat, mit 10.7855 g Bromkörper in 100 ccm Toluol 37 Stunden gekocht, hatten 1.25 g, mithin 20 pCt., α -Naphtol gegeben.

6.8554 g β -Naphtolat, mit 10.5306 g Bromkörper 39 Stunden in 100 ccm Toluol gekocht, lieferten 0.73 g β -Naphtol, mithin 12 pCt. Abspaltung.

Aus der Phenolatumsetzung waren 4.5 g mit Krystallen durchsetztes Oel erhalten worden. Aether trennte das Oel, die hinterbleibenden Krystalle wogen nur 0.4 g (Schmp. 170—190°). Sie wurden mit den 0.3 g (Schmp. 170—190°) von den übrigen Umsetzungen erhaltenen vereinigt und aus Eisessig umkrystallisirt. Nur der höchstschmelzende Antheil — silberglänzende Blättchen, Schmp. 200—203° — konnte analysirt werden und gab Zahlen, die für das Diphenoxyproduct stimmten.

0.1212 g Sbst.: 0.3370 g CO₂, 0.070 g H₂O. — 0.1605 g Sbst.: 7.5 ccm N (23°, 752 mm).

C₃₄H₃₆O₄N₂. Ber. C 76.12, H 6.72, N 5.22.

Gef. » 75.85, » 6.46, » 5.21.

Der Körper ist schwer löslich in heissem Aether und Ligroin, löslich in heissem Aceton, Methyl- und Aethyl-Alkohol, leicht löslich in heissem Eisessig und in kaltem Chloroform.

Aus dem ätherischen Filtrat wurden 0.5 g eines aus farblosen, mikroskopischen Prismen bestehenden, bromfreien Körpers vom Schmp. 111° erhalten, der vielleicht das β -Isomere darstellt, ausserdem aus

den letzten Mutterlaugen gelb gefärbtes, zähes Harz, das nicht weiter untersucht wurde.

Die Umsetzungen mit Natrium- α -naphtolat hatten nur dunkel gefärbtes, zähes Harz ergeben, das Spuren von Brom enthielt. Die Pauschanalyse des im Vacuumexsiccator getrockneten Körpers deutet auf das Dinaphtoxyproduct $C_{42}H_{40}O_4N_2$, das durch das Di-Methakrylproduct $C_{22}H_{24}O_2N_2$ verunreinigt zu sein scheint:

$C_{42}H_{40}O_4N_2$. Ber. C 79.24, H 6.29, N 4.40.

$C_{22}H_{24}O_2N_2$. » » 75.86, » 6.89, » 8.05.

Gef. » 77.63, » 6.97, » 4.99.

Um der Verharzung und Dunkelfärbung der Reaktionsmasse zu entgehen, führte man einen speciellen Versuch aus unter Anwendung von frisch rectificirtem α -Naphtol, Natriumstaub, die in Xylollösung in Reaction gebracht und dann mit dem Bromkörper unter Hindurchleiten von Wasserstoff am Kühler gekocht wurden. Die Masse war hier wesentlich heller als bei der Verwendung von aus Natriumalkoholat bereitetem und an der Luft gepulvertem Natriumnaphtolat.

1.04 g Natrium, 6.51 g α -Naphtol, 11.6 g Bromkörper und 40 ccm Xylol hatten nach 10-stündigem Kochen eine aus dem gebildeten Bromnatrium berechnete Umsetzung von 94 pCt. ergeben. Aus der vom Bromnatrium abfiltrirten Xylollösung wurde im Vacuum das Xylol abdestillirt, der zu constantem Gewicht gebrachte Rückstand, ein pulverisirbares, dunkelbraunes Harz, analysirt (a). Zur Reinigung wurde er in Aether gelöst, mit Natronlauge geschüttelt und die mit Wasser gewaschene, mit Natriumsulfat getrocknete, ätherische Lösung abdestillirt. Der Rückstand war der gleiche wie zuvor und konnte nicht in ein krystallinisches Präparat verwandelt werden. Die Analyse (b) ergab ebenfalls dieselben Werthe wie zuvor, die auf den Dinaphtoxykörper stimmen:

a) 0.2363 g Sbst.: 0.6839 g CO_2 , 0.1308 g H_2O . — 0.4628 g Sbst.: 16.6 ccm N (17°, 763 mm). — b) 0.1935 g Sbst.: 0.5610 g CO_2 , 0.1090 g H_2O . — 0.4893 g Sbst.: 19.6 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{42}H_{40}O_4N_2$.

Ber. C 79.24, H 6.29, N 4.40.

Gef. » a) 78.91, b) 79.07, » a) 6.19, b) 6.30, » a) 4.31, b) 4.57.

Da der Körper in allen organischen Solventien leicht löslich war und auch bei dem fractionirten Fällen der alkoholischen Lösung durch Wasser stets amorph, ohne bestimmte Schmelzintervalle, erschien, muss man ihn für ein Gemisch halten.

Das Di- β -naphtoxyisobutyryläthyldiphenyldiamin war leicht zu isoliren. Aus der oben aufgeführten Umsetzung resultirten

5.5 g Krystalle und 2.5 g Oel. Erstere wurden mittels Aether vom Oel getrennt, dann aus Eisessig umkrystallisirt. Silberglänzende Prismen vom Schmp. 182°, sehr schwer löslich in Aether, Ligroin, Alkohol, leichter in Aceton, Eisessig und Benzol, sehr leicht löslich in Chloroform.

0.1563 g Sbst.: 0.4537 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.1468 g Sbst.: 5.8 ccm N (20°, 754 mm).

C₄₂H₄₀O₄N₂. Ber. C 79.24, H 6.29, N 4.40.

Gef. » 79.19, » 6.58, » 4.48.

Das Oel trocknete zu einem bromfreien, dunkel gefärbten, zähen Harz ein, das nicht näher untersucht wurde.

Hr. Trozki hat das Material zu vorstehenden Reactionen bearbeitet.

Di- α -monobromisobutyryläthylendi-*o*-tolylldiamin wurde ausser dem früher beschriebenen Verfahren¹⁾ auch mit Hülfe von Pyridin dargestellt. Im letzteren Falle wurde es zur Reinigung mit wenig Methylalkohol ausgekocht und dann aus viel heissem Methylalkohol umkrystallisirt, wobei das früher beschriebene Monosubstitutionsproduct nicht beobachtet wurde. Umsetzungen nach 20-stündigem Kochen mit je 20 ccm des angegebenen Lösungsmittels:

Natriumphenolat (100.0 pCt.)	Bromkörper	in	pCt. NaBr
1.0 g	2.311 g	Benzol	97.0
1.0 »	2.311 »	Toluol	97.0
0.6892 »	1.515 »	Xylol	94.3
Natrium- α -naphtolat (100.6 pCt.)			
1.2726 g	2.0680 g	Benzol	90.4
1.2169 »	1.9719 »	Toluol	92.1
1.3114 »	2.1251 •	Xylol	95.9
Natrium- β -naphtolat (100.0 pCt.)			
1.1928 g	1.9329 g	Benzol	92.6
1.2853 »	2.0828 »	Toluol	96.4
1.3498 »	2.1873 »	Xylol	96.4

Nur die Xylolkochung beim β -Naphtolat war neutral geworden. Die anderen Portionen zeigten noch kleine Mengen alkalisch reagirender Anteile.

Zur Bestimmung der Spaltungsreaction und Erzielung der Endproducte wurden noch folgende Ansätze gekocht:

¹⁾ Diese Berichte 25, 3260 [1892].

4.634 g Phenolat, 10.7467 g Bromkörper 30 Stunden in 100 ccm Xylol.
Resultat: 1.8 g rectificirtes Phenol, also 49 pCt. Spaltung.

6.0597 g α -Naphtolat, 9.8196 g Bromkörper 24 Stunden in 100 ccm Benzol.
Resultat: 2.85 g rectificirtes Naphtol, also 54 pCt. Spaltung.

6.1226 g β -Naphtolat, 9.9215 g Bromkörper 24 Stunden in 100 ccm Benzol.
Resultat: 2.36 g rectificirtes Naphtol, also 44 pCt. Spaltung.

Entsprechend den hohen Spaltungsbeträgen war in erster Linie als Reactionsproduct zu erwarten das

Di-Methacrylsäureäthylendi-*o*-tolyldiamin,

Aus der Phenolat- und der α -Naphtolat-Umsetzung rein isolirt, stellt der Körper farblose, glänzende, oft warzenförmig gruppirte Nadeln vom Schmp. 131° dar, die zur Analyse aus einem Ligroin-Benzol-Gemisch umkrystallisirt und bei 100° getrocknet wurden. Sie sind schwer löslich in kaltem Ligroin, Aether, Methyl- und Aethyl-Alkohol, leichter löslich in den genannten Solventien beim Kochen, ferner in kaltem Aceton, Benzol und Eisessig, sehr leicht löslich in Chloroform.

0.1334 g Sbst.: 0.3743 g CO_2 , 0.085 g H_2O . — 0.1722 g Sbst.: 11.3 ccm N (22° , 764 mm). — 0.1682 g Sbst.: 11.3 ccm N (22° , 766 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 75.59, H 7.45, N 7.45.

Gef. » 76.30, » 7.67, » 7.43, 7.67.

Beim β -Naphtolat gelang es leicht, das normale Verkettungsproduct, das Dinaphtoxyisobutyryläthylenditolyldiamin, als relativ schwer löslich zu isoliren:

Glänzende Nadeln, Schmp. 206° , zur Analyse aus Eisessig umkrystallisirt und bei 120° getrocknet. Schwer löslich in Aether, Methyl-, Aethyl-Alkohol und Ligroin selbst in der Hitze, löslich in heissem Aceton, Benzol und Eisessig, in kaltem Chloroform. Zersetzt sich nicht beim 30-stündigen Kochen in Xylollösung; dagegen gaben 2.5 g, die 15 Minuten im Metallbad auf $300\text{--}340^\circ$ erhitzt waren, an Natronlauge 0.8 g (ber. 1.1 g) β -Naphtol ab. Die Isolirung des Spaltkörpers gelang nicht.

0.1764 g Sbst.: 0.5145 g CO_2 , 0.1026 g H_2O . — 0.1852 g Sbst.: 7.1 ccm N (23° , 752 mm).

$\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 79.52, H 6.63, N 4.22.

Gef. » 79.56, » 6.51, » 4.37.

Es erübrigt noch einige Nebenproducte zu erwähnen. Die Phenolatumsetzung hatte 0.9 g Krystalle ergeben, aus denen durch

UmkrySTALLISIREN mit Ligroin der beschriebene Spaltkörper vom Schmp. 131° isolirt wurde. Die Mutterlauge, sowie die nachträglich aus dem 6.5 g betragenden Oel ausgeschiedenen krystallinischen Antheile gaben, mit Aether-Ligroin-Gemisch behandelt, ein bromfreies farbloses Krystallpulver vom ungefähren Schmp. 115° , dessen Menge zur weiteren Untersuchung zu gering war. Das aus den letzten ätherischen Mutterlaugen hinterbliebene bromfreie Harz scheidet zur Zeit noch mehr Krystalle aus; diese werden voraussichtlich den Diphenoxykörper liefern.

Die α -Naphtolatumsetzung hatte zunächst als Benzolrückstand 7.7 g Oel ergeben. Nach längerem Stehen war dieses theilweise erstarrt. Aether trennte dann das oben beschriebene Spaltproduct vom Schmp. 131° , von dem etwa 1.4 g vorlagen. Die ätherische Mutterlauge gab keine weiteren Krystalle, sondern ein violettes Harz, das Spuren von Brom enthielt. Seinem Stickstoffgehalt nach (6.29 pCt.) muss es ein Gemisch des Spaltkörpers ($N = 7.45$ pCt.) und des Verkettungsproductes ($N = 4.22$ pCt.) sein.

Natrium- β -naphtolat hatte 8 g einer ölig-krystallinischen Masse als Benzolrückstand hinterlassen. Aether trennte als schwer löslich 3.3 g Krystallpulver ab, von dem ein Theil bei 100° , der Rest bei etwa 175° schmolz. Beim Auskochen mit Alkohol blieben 0.9 g vom Schmp. 202° ; die durch Umkrystallisiren aus Eisessig obiges Dinaphtoxyproduct vom Schmp. 206° ergaben. Das alkoholische Filtrat gab mit Wasser verdünnt eine ölig-harzige Masse, die beim Verreiben mit Aether 1.8 g eines bei etwa 100° schmelzenden farblosen Krystallpulvers lieferte. Beim Umkrystallisiren aus Ligroin ging das Schmelzintervall auf $105-110^{\circ}$ hinauf, ein einheitlicher Körper konnte aber nicht isolirt werden. Nach dem Stickstoffgehalt (6.43, 6.34, 6.57) (vergl. oben) dürfte auch hier ein Gemisch des Spaltkörpers mit dem Verkettungsproduct vorliegen. Letzteres ist offenbar leicht löslich und schmilzt niedrig, denn die Mutterlaugen der genannten Fractionen gaben weitere Krystalle vom Schmp. $85-95^{\circ}$. Schliesslich traten auch hier als letzte Rückstände der im Exsiccator verdunsteten ätherischen Mutterlaugen harzige Massen von brauner Farbe auf, die sich als bromfrei erwiesen. Von vorstehenden Reactionen wurde ein Theil von Hrn. Lanin ausgeführt, während Hr. Peschadow die Umsetzungen des

Di- α -monobromisobutyryläthylendi-*p*-tolylidamins studirte¹⁾. Nach 21-stündigem Kochen in den folgenden Lösungsmitteln, deren Menge stets das 10-fache des Bromkörpers betrug,

¹⁾ Diese Berichte 25, 3266 [1892].

waren nur die β -Naphtolatportionen neutral, die übrigen reagirten noch schwach alkalisch.

Natriumphenolat (100.2 pCt.)	Bromkörper	in	pCt. NaBr
0.9296 g	2.1514 g	Benzol	94.7
0.6189 »	1.4352 »	Toluol	93.9
0.7824 g	1.8143 »	Xylol	91.9
Natrium α -naphtolat (100.6 pCt.)			
1.0249 g	1.6608 g	Benzol	91.5
0.9638 »	1.5618 »	Toluol	93.0
0.9845 »	1.5953 »	Xylol	91.1
Natrium- β naphtolat (100.0 pCt.)			
0.9292 g	1.5037 g	Benzol	92.3
0.8092 »	1.3122 »	Toluol	90.2
0.9151 »	1.4257 »	Xylol	91.8

4.6117 g Phenolat, 10.6943 g Bromkörper in 100 ccm Benzol reagirten nach 25-stündigem Kochen schwach alkalisch, gaben 0.51 g rect. Phenol, also 14 pCt. Spaltung.

5.9912 g α -Naphtolat, 9.4074 g Bromkörper, wie zuvor: 1.03 g α -Naphtol, mithin 20 pCt. Spaltung.

5.5009 g β -Naphtolat, 8.9141 g Bromkörper, wie zuvor: 0.55 g β -Naphtol, also 11.5 pCt. Spaltung.

Nach diesen im Verhältniss zum *o*-Toluidinkörper geringeren Spaltungsbeträgen waren die normalen Verkettungsproducte zu erwarten. Sie wurden auch isolirt.

Di-phenoxyisobutyryläthylendi-*p*-tolyldiamin. Silberglänzende, monokline Prismen, zur Analyse aus Alkohol umkrystallisirt und bei 120° getrocknet. Schmp. 171°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, löslich in kaltem Benzol; in Aether, Ligroin, Aceton, Methyl- und Aethyl-Alkohol sowie in Eisessig erst in der Hitze.

0.1752 g Sbst.: 0.4921 g CO₂, 0.1108 g H₂O. — 0.1948 g Sbst.: 9.0 ccm N (20°, 760 mm).

C₂₄H₂₈O₄N₂. Ber. C 76.59, H 7.09, N 4.97.

Gef. » 76.62, » 7.53, » 5.28.

Von diesen Krystallen waren aus 4.5 g roh 3.7 g rein erhalten worden, das von ihnen abgesogene Oel (4.1 g) war nach längerem Stehen theilweise krystallinisch erstarrt und lieferte durch kalten Aether trennbare 2 g vom Schmp. 165° (unscharf). Das beim Verdunsten des Aethers nachbleibende bromfreie Harz schied auch noch Krystalle ab, die, mit Aether auf Thon gewaschen, zwischen 68—73° schmolzen. Ihre Menge war zu gering, um daraus eventuelle Isomere oder das Di-Methacrylsäureäthylendi-*p*-tolyldiamin zu isoliren.

Di- α -naphthoxyisobutyryläthylendi-*p*-tolylldiamin. Kleine Blättchen aus mit etwas Wasser verdünntem Eisessig. Getrocknet bei 120°. Schmp. 195°. In Chloroform schon in der Kälte sehr leicht löslich, in Eisessig und Benzol in der Hitze löslich, in Aether, Ligroin, Aceton, Methyl- und Aethyl-Alkohol auch in der Hitze schwer löslich.

0.1358 g Sbst.: 0.3944 g CO₂, 0.080 g H₂O. — 0.1844 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 758 mm).

C₄₄H₄₄O₄N₂. Ber. C 79.52, H 6.63, N 4.22.

Gef. » 79.22, » 6.59, » 4.49.

Aus den zuerst ausgeschiedenen 2.2 g Krystallen waren 1.7 g rein erhalten. Aus der öligen Mutterlauge (9.4 g) hatten sich nachträglich noch 1.5 g, Schmp. 180°, abgeschieden, die nach dem Auskochen mit Alkohol bei 192° schmolzen. Weitere krystallinische Antheile traten nicht auf. Die letzten öligen Mutterlaugen enthielten Spuren von Brom und trockneten im Vacuumexsiccator zu braunen, harzigen Massen ein, die denselben Stickstoffgehalt wie die oben beschriebene Körper (4.58 pCt.) besaßen.

Di- β -naphthoxyisobutyryläthylendi-*p*-tolylldiamin. Blättrige Krystalle, Schmp. 179°, zur Analyse aus Eisessig mit Zuhilfenahme von Wasser umkrystallisirt, bei 120° getrocknet. Löslichkeit ganz ähnlich wie bei der vorigen Verbindung.

0.1413 g Sbst.: 0.4120 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — 0.1954 g Sbst.: 7.6 ccm N (25°, 758 mm).

C₄₄H₄₄O₄N₂. Ber. C 79.52, H 6.63, N 4.22.

Gef. » 79.52, » 6.62, » 4.32.

Hier standen 7.2 g Krystalle und 2.2 g Oel zur Verfügung. Erstere lieferten 6.2 g des reinen Körpers. Aus dem Oel kamen noch 0.3 g Krystalle vom Schmp. 176° heraus. Der geringe Rest war bromfrei und trocknete zu einem braunen Harz ein.

Di- α -monobromisobutyryläthylendi- α -naphtyldiamin, nach der früher¹⁾ angegebenen Methode bereitet, hatte, wie damals erwähnt, ein etwas grösseres Schmelzpunktintervall. Die bei 197° schmelzenden schwerst löslichen Antheile kamen im Bromgehalt dem für das Disubstitut berechneten sehr nahe (25.5 statt 26.2 pCt.), während die leichter löslichen Fractionen Bromwerthe gaben, die auf die monoacylirte Verbindung deuteten. Um genügende Mengen des Dikörpers rein zu erhalten, versetzte man Aethylendi- α -naphtyldiamin mit der 2 Mol. entsprechenden Menge Pyridin in Benzol-Lösung und brachte dann wie üblich 2 Mol. Säurebromid zur Einwirkung. Durch Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol unter Zuhilfenahme von

¹⁾ Diese Berichte 25, 3266 [1892].

etwas Benzol wurde der Körper leicht rein erhalten. Schmp. 214°. Schiefwinkelige Tafeln.

0.3029 g Sbst.: 0.1862 g AgBr. — 0.2214 g Sbst.: 0.1363 g AgBr.

$C_{30}H_{10}O_2N_2Br_2$. Ber. Br 26.23. Gef. Br 26.12, 26.20.

Natrium-phenolat (100.2-proc.)	Bromkörper	in	Proc. NaBr
1.0 g	2.63 g	Benzol	97.4
0.8362 »	2.1992 »	Toluol	97.8
1.0604 »	2.7889 »	Xylol	96.3
α -Naphtolat (99.2-proc.)			
0.797 g	1.464 g	Benzol	84.9
(99.8-proc.)			
0.8943 g	1.6432 g	Toluol	83.5
0.9683 »	1.7791 »		86.6
1.1672 »	2.1446 »	Xylol	84.2
1.1025 »	2.0257 »		85.1
1.166 »	2.142 »		85.4
β -Naphtolat (100.7-proc.)			
0.8545 g	1.570 g	Benzol	87.4
1.032 »	1.963 »		87.4
1.1678 »	2.1456 »	Toluol	92.4
0.6010 »	1.1042 »	Xylol	95.0

Die Lösungsmittel betragen stets das zehnfache des Bromkörpers, nach 21-stündigem Kochen waren nur die Xylol-Lösungen beim Phenolat und β -Naphtolat neutral, die übrigen Proben reagierten noch mehr oder weniger alkalisch.

Zur Bestimmung der Spaltungsreactionen dienten folgende Ansätze:

4.012 g Natriumphenolat, 10.6304 g Bromkörper, in 106 ccm Benzol 21 Stunden gekocht: 1.35 g rect. Phenol, also 37 pCt.

5.319 g Natrium- α -naphtolat, 9.7732 g Bromkörper, 21 Stunden mit 98 g Benzol gekocht: 2.05 g rect. Naphtol, also 44 pCt.

5.4390 g Natrium β -naphtolat, 9.9934 g Bromkörper, mit 100 g Benzol 32 Stunden gekocht, gaben 1.52 g rect. β -Naphtol, mithin 32 pCt.

Aus den Reaktionsmassen wurde, wie üblich, das Bromnatrium, sowie eventuell nicht in Reaction getretenes Natriumarylrat durch Filtration entfernt, das Benzol nach dem Ausschütteln mit Natronlauge und mit Wasser durch Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum abdestillirt. Die Rückstände schieden alle drei zunächst denselben Körper, aber in verschiedenen Mengen, ab, der aus Eisessig umkrystallisirt

und zur Analyse bei 130° getrocknet wurde. Er erwies sich als das Spaltungsproduct, als

Di-Methacrylsäureäthylendi- α -naphtyldiamin,

Farbloses Krystallpulver, aus mikroskopischen, prismatischen und rhomboëdrischen Individuen bestehend, Schmp. 244—247° je nach der Art des Erhitzens. In allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln selbst beim Kochen schwer löslich, nur in heissem Eisessig und in kaltem Chloroform löslich.

0.1117 g Subst.: 0.3280 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.1106 g Subst.: 0.3256 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.2047 g Subst.: 11.2 ccm N (21°, 757 mm). — 0.2343 g Subst.: 13.2 ccm N (26°, 768 mm).

C₃₀H₂₈O₂N₂. Ber. C 80.35, H 6.25, N 6.25.

Gef. » 80.11, 80.30, » 6.27, 6.40, » 6.30, 6.51.

Aus der Phenolatumsetzung waren aus einer Probe von 3.8223 g Natriumsalz 3.3 g Bromnatrium und 9.6 g Benzolrückstand erhalten worden. Letzterer, eine gelbliche, krystallinische, wenig schmierige Masse gab nach dem Anreiben mit Aether 6.5 g farbloses Krystallpulver, Schmelzintervall 180—210°. Durch fractionirte Krystallisation aus Eisessig wurde als schwerst löslicher Anteil der oben beschriebene Körper isolirt; Fractionen, die bei 230—236° schmolzen, hatten noch die gleiche Zusammensetzung, während die niedriger schmelzenden Anteile schon im Stickstoffgehalt dem Werthe des normalen Verkettingsproductes (N ber. 4.4; gef. in der Fraction vom Schmp. 220: 4.8 pCt.) nahe kamen. Dieses, das Diphenoxyisobutyryläthylen-di- α -naphtyldiamin, dürfte sich, bei Verarbeitung grösserer Mengen aus den durch Wasser in den Eisessigmutterlaugen fällbaren Anteilen, Schmelzintervall 140—190°, isoliren lassen.

Beim α -Naphtolat hatten 5.3524 g Natriumsalz nach 22 Stdn. 4.9 g Bromnatrium und 7.5 g rothbraunen, harzigen Benzolrückstand ergeben. Aether trennte 0.9 g des obigen Di-Methacrylsäurederivates. Die in Aether löslichen Antheile waren auch bromfrei, gaben aber nur amorphe Körper vom Schmelzintervall 58—60°, die nicht näher untersucht wurden und nach dem Stickstoffgehalt (5.22 pCt.) ein Gemisch des Dinaphtoxy- (N ber. 3.81 pCt.) und des Di-Methacryl-Körpers (N ber. 6.25 pCt.) darstellen dürften.

Dasselbe ist der Fall bei der β -Naphtol-Combination. Aus dem Reactionsproduct, das zunächst braun und glasig war, trennte

Aether 0.3 g farblose Krystalle vom Schmelzpunkt ungefähr 220° mit einem Stickstoffgehalt von 5.24 pCt. Aus der ätherischen Mutterlauge liessen sich nur Harze gewinnen. Es wurde daher die Umsetzung bei kürzerer Kochdauer (10 Stdn.) in concentrirterer Lösung (40 ccm Xylol) mit 6 g Natrium- β -naphtolat und 11 g Bromkörper wiederholt (NaBr: 82 pCt.). Der 11.2 g betragende Xylolrückstand stellte ein mit Krystallen durchsetztes rothbraunes Oel dar. Beim Behandeln mit Aether blieben 2.5 g schwerlöslich anscheinend krystallinisch, während 8 g aus der ätherischen Mutterlauge ölig hinterblieben. Sie wurden in ätherischer Lösung durch Natronlauge vom Naphtol befreit und gingen schliesslich beim Verdunsten des Aethers in ein pulverisirtbares, gelbbraunes Harz über, das folgende Zusammensetzung zeigte, die auf ein Gemisch von Dinaphtoxy- (I) und Di-Methacryl-Product (II) deutet.

0.1848 g Sbst.: 0.5463 g CO_2 , 0.1012 g H_2O . — 0.3452 g Sbst.: 14 ccm N (17° , 729 mm).

$\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 81.52, H 5.98, N 3.81.

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$. » » 80.35, » 6.25, » 6.25.

Gef. » 80.61, » 6.13, » 4.58.

Die 2.5 g fester Substanz (Schmelzintervall $145-225^{\circ}$) wurden mit Eisessig gekocht. Dabei blieb als ungelöst das oben beschriebene krystallinische Di-Methacrylproduct (Schmp. 246°), in sehr geringer Menge nach, als erste Ausscheidung traten 0.25 g vom Schmelzintervall $232-234^{\circ}$ auf mit 4.12 pCt. Stickstoff. Die weiteren, durch Verdünnen mit Wasser erzielten Ausscheidungen waren anfangs ölig, erstarrten aber allmählich. Sie waren in Aether leicht, in Ligroin schwer löslich. Durch entsprechende Behandlung mit diesen Lösungsmitteln wurden schliesslich farblose, blätterige, undeutlich krystallinische, gut pulverisirbare Antheile erhalten, die bei der Analyse die gleichen Werthe wie das oben erwähnte Rohharz gaben. Sie sintern bei 125° etwas zusammen und schmelzen zwischen 135° und 137° .

0.1445 g Sbst.: 0.4272 g CO_2 , 0.0820 g H_2O . — 0.2394 g Sbst.: 8.6 ccm N (19° , 763 mm).

Gef. C 80.54, H 6.34, N 4.23.

Vorstehende Umsetzungen hat z. Th. Hr. von Berent bearbeitet, die folgenden Versuche stellte Hr. Stein an, indem er

Di- α -monobromisobutyryläthylen-di- β -naphtyldiamin¹⁾, ohne dass vollständig neutrale Reaction eintrat, in folgenden Ansätzen kochte:

¹⁾ Diese Berichte 31, 3247 [1899].

Natriumphenolat (99.4 pCt.)	Bromkörper	30 ccm	Stunden	pCt. Na Br
0.8254 g	2.168 g	Benzol	24	94.2
0.8539 »	2.244 »	Toluol	24	93.8
0.7036 »	1.862 »	Xylol	24	96.5
α -Naphtolat (100.0 pCt.)				
1.1852 g	2.1777 g	Benzol	21	87.2
1.1856 »	2.178 »	Toluol	21	89.7
1.0964 »	2.0145 »	Xylol	21	90.9
β -Naphtolat (100.8 pCt.)				
1.1444 g	2.1037 g	Benzol	20	92.8
1.1560 »	2.129 »	Toluol	20	93.4
1.1106 »	2.041 »	Xylol	20	92.7

Die Spaltreactionen betrugten weit weniger als bei dem α -Naphtylaminderivat.

3.856 g Natriumphenolat, 10.138 g Bromkörper, in 100 ccm Benzol 30 Stunden gekocht, gaben 0.57 g rect. Phenol, also 18 pCt. Spaltung. 5.421 g Natrium- α -naphtolat, 9.9603 g Bromkörper, in 100 ccm Toluol 30 Stunden gekocht, lieferten 1.24 g rect. Naphtol, mithin 27 pCt. Spaltung. Ein Controllversuch mit 4.49 g Naphtolat und 8.25 g Bromkörper: 0.91 g Naphtol, also 23 pCt. Spaltung. Mittelwerth: 25.

4.5 g Natrium- β -naphtolat, mit 8.268 g Bromkörper nach 30-stündigem Kochen in 100 ccm Benzol: 0.58 g Naphtol, also 15 pCt. Spaltung.

Diesen niedrigen Spaltungsbeträgen entsprechend gelang es, bei der Phenol- und der β -Naphtol Combination leicht die normalen Verkettungsproducte zu isoliren, während die Aufarbeitung der α -Naphtol-reactionsproducte Schwierigkeiten machte.

Diphenoxyisobutyryläthylendi- β -naphtyldiamin,

aus dem Benzolrückstand nach einiger Zeit ausgeschieden, schmolz anfangs bei 176°. Als 2.6 g aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol umkrystallisirt wurden, ging schliesslich der Schmelzpunkt auf 192° hinauf (2 g), in der Mutterlauge waren 0.2 g vom Schmp. 190°. Der Hauptantheil stellte ein farbloses, glänzendes Krystallpulver, bestehend aus mikroskopischen Conglomeraten von Blättchen dar, das in Ligroin und Aether sehr schwer, in Alkohol schwer, in Benzol, Eisessig, Aceton leicht, in Chloroform sehr leicht löslich war.

0.1122 g Sbst.: 0.3256 g CO_2 , 0.0664 g H_2O . — 0.1887 g Sbst.: 7.3 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{42}H_{40}O_4N_2$. Ber. C 79.24, H 6.24, N 4.40.

Gef. » 79.14, » 6.02, » 4.41.

Die öligen Antheile aus den ursprünglichen Mutterlaugen schieden beim Stehen noch einzelne Krystalle aus, die, mit Aether von anhaftendem Oel befreit, theils bei etwa 120° , theils bei etwa 165° schmolzen. Im Ganzen waren es 0.7 g, in denen also eventuell der Spaltkörper zu suchen wäre. Die letzten ätherischen Filtrate gaben wie immer amorphe, hellbraune, bromfreie Massen, die schon bei etwa 50° schmolzen.

Die α -Naphtolat-Umsetzung hatte nur einen öligen Benzolrückstand gegeben, aus dem nichts krystallisirte und auch durch Aether nichts gefällt werden konnte. Die nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuumexsiccator hinterbliebene amorphe Masse war bromfrei, aber braun. Sie schmolz bei $62-63^\circ$ und deutet in ihrer Zusammensetzung (a) eher auf den Dinaphtoxykörper I als auf das Di-Methacrylproduct II. Die Wiederholung des Versuches in concentrirter Lösung bei kürzerer Kochdauer führte zu demselben Product (b).

I. $C_{50}H_{44}O_4N_2$. Ber. C 81.52, H 5.98, N 3.81.

Gef. » a 79.79, » 6.06, » 4.25.

b 79.77, » 6.13, » 3.84.

II. $C_{30}H_{28}O_2N_2$. Ber. » 80.35, » 6.25, » 6.25.

Di- β -naphtoxyisobutryläthylendi- β -naphtyldiamin.

Rosettenförmig gruppirte, kleine farblose Nadeln, Schmp. 179° (aus Benzol-Ligroin-Gemisch). Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen der obigen Diphenoxyverbindung. Zur Analyse bei 100° getrocknet.

0.1524 g Sbst.: 0.4556 g CO_2 , 0.0856 g H_2O . — 0.2696 g Sbst.: 9.5 ccm N (15° , 752 mm).

$C_{50}H_{44}O_4N_2$. Ber. C 81.52, H 5.98, N 3.81.

Gef. » 81.55, » 6.28, » 4.14.

Von diesen in Aether schwer löslichen Krystallen lagen 3.8 g vor. Aus dem von ihnen abgesaugten Oel fällte Aether nichts. Die Lösung dünstete im Vacuumexsiccator zu einer braunen, bei etwa 60° schmelzenden amorphen Masse ein, deren Zusammensetzung C 89.97, H 6.17, N 3.32 pCt. der Formel des obigen Dinaphtoxyproductes I näher kam als der der Di-Methacrylverbindung II.