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

LXIII. Umsetzungen der Di- α -monobrombutyryläthylendiaryldiamine.

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

(Eingegangen am 14. November 1904.)

Wie in den Abhandlungen LX—LXII¹⁾ für die Derivate der α -Brompropionsäure beschrieben, wurden auch die Umsetzungen von Natrium-Phenolat, - α - und - β -Naphtolat mit fünf Derivaten des Schemas:

studirt, woran sich die HH. Fränkel (X = C₆H₅), Winokurrow (X = o-CH₃·C₆H₄), Tobilewitsch (X = p-CH₃·C₆H₄), Mironenko (X = α -C₁₀H₇) und Jasinsky (X = β -C₁₀H₇) beteiligten. Das Gesamtergebnis ist bei diesen Normalbutyrylkörpern ein wesentlich anderes als bei den Propionylderivaten. Von diesen konnten in den 18 genauer studirten Combinationen des Schemas I stets die normalen Verkettungsproducte analysenrein isolirt werden, die Spaltkörper (Acrylderivate II) traten entsprechend den geringen aufgefundenen Mengen Phenols und der Naphtole vollständig in den Hintergrund. Sofern sie überhaupt entstanden waren, konnten sie nur in den geringen, meist harzig werdenden Mutterlaugen sein.

Von der Bildung der normalen Diaryloxybutyrylkörper (III) aber gaben zwar die roh vor der Trennung analysirten, mehr oder weniger gefärbten, ölig-zähen bezw. amorphen Reactionsproducte eine Andeutung, die Aufarbeitung aber lieferte in allen Fällen nur die Crotonylderivate (IV) als wohlcharakterisirte Endproducte:

Dem entsprechen auch die grösseren Mengen abgespaltenen Phenols bezw. der beiden Naphtole, die bei den 15 Combinationen dieser

¹⁾ Diese Berichte 37, 4341 ff. [1904].

Gruppe schon bis zu 50 pCt. ansteigen. Wir haben es also hier wieder mit einem höchst charakteristischen Fall von »Ausweichreactionen« zu thun, herbeigeführt durch Verlängerung zweier Kettenzweige um je ein an und für sich ganz indifferentes Methyl. Diese Verlängerungen finden allerdings in Positionen statt, die ich im Sinne meiner dynamischen Hypothese als »kritische« zu bezeichnen pflege, nämlich in 1—5 für das Verhältniss $\text{CH}_3 = \text{Z}$ und in 1—6 für $\text{CH}_3 = \text{X}$. Dass bei diesen Collisionen nicht X, sondern Z weichen muss, ist ohne weiteres zu verstehen, da ja X von vornherein im System schon enthalten ist, Z aber erst eingeführt werden soll.

Die Umsetzungsgrenzen betragen nach genügend langem Kochen in Benzol, Toluol oder Xylol, wie bei den Propionylsystemen, meist 90 und mehr Procent. Auf den einzigen grösseren Abfall bei der Combination des α -Naphthols mit dem α -Naphthylaminderivat (Propionyl 89, Butyryl 82) ist wohl kein besonderes Gewicht zu legen.

Die »Ausweichreaction«, d. h. die Beträge abgespaltener Hydroxykörper, zeigt folgende Zusammenstellung:

I. Gruppe: X = Phenyl, *p*-Tolyl oder β -Naphtyl;

Z = Phenyl: 27—31 pCt.

β -Naphtyl: 27—32 »

α -Naphtyl: 36—37 » (? s. u.).

II. Gruppe: X = *o*-Tolyl bezw. α -Naphtyl;

Z = Phenyl: 43, 36 pCt.

β -Naphtyl: 35, 39 »

α -Naphtyl: 50, 48 »

Also tritt auch hier der bekannte Einfluss der *o*-Substituenten in den Körpern der II. Gruppe zu Tage, da diese alle relativ höhere Spaltungsbeträge liefern als die Combinationen der I. Gruppe. Als günstigste Systeme (27 pCt.) sind die Combinationen $\text{X} = \text{Z} = \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Z} = \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$, als ungünstigste (50 pCt.) aber $\text{X} = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3$ mit $\text{Z} = \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ anzusehen.

Die am Schluss der LXII. Abhandlung erwähnte Versuchsreihe des Hrn. Wulffius ergab bei Verwendung von 0.5 g Natriumphenolat mit der äquimolekularen Menge der Bromkörper in 30 ccm Benzol folgende Procente der

Reactionsstufe nach einer Stunde: $\text{Z} = \text{C}_6\text{H}_5$.

X	I	II	III	Mittel	Propionyl
C_6H_5	42.9	44.7	45.2	44	54
<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3$	41.9	43.9	—	43	49
$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$	41.0	43.0	—	42	55
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	41.7	42.9	—	42	43
<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3$	38.3	39.6	40.6	39.5	40

Der Einfluss des oben schon hervorgehobenen Methylzuwachses ist also so gross, dass ihm gegenüber die spezifische Wirkung der X-Reste hier nicht zur Geltung kommt, denn 39.5 und 44 sind keine Unterschiede, aus denen sich etwas folgern lässt. Der Methyl Einfluss kommt natürlich am stärksten zum Ausdruck bei $X = \text{Phenyl}$ (10 pCt.) und $X = \beta\text{-Naphtyl}$ (13 pCt.), da diese Reste wie oben, so auch bei anderweitigen Combinationen sich als relativ wenig störend erwiesen haben.

Di- α -monobrombutyryläthylendiphenyldiamin wurde sowohl nach dem früher¹⁾ beschriebenen Verfahren, als auch mit Hilfe von Pyridin (siehe Abhandlung LX) dargestellt.

In 10-procentigen, siedenden Lösungen gab dieser Körper folgende Umsetzungsprocente:

in	Na-phenolat	Bromkörper	Stdn.	pCt. NaBr
Benzol:	1.0 g (100-proc.)	2.19 g	21	98.8
Toluol:	1.0 » (100 »)	2.19 »	21	98.8
Xylol:	0.8602 g (99.5 »)	1.8909 g	4 1/2	95.9

Zur Aufklärung des Reactionsverlaufs wurden 4.1692 g Natriumphenolat mit 9.165 g Bromkörper in 100 ccm Xylol 25 Stunden gekocht.¹⁾

Es resultirten 0.9 g rectificirtes Phenol, also Abspaltung 27 pCt. Das vom Phenol durch Ausschütteln mit Natronlauge befreite, durch Natriumsulfat getrocknete Xylol hinterliess nach dem Abdestilliren im Vacuum ein Oel, das nach einigen Tagen Krystalle absetzte, die durch Aether vom Oel befreit wurden. Sie stellten nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol silberglänzende Nadeln vom Schmp. 174—176° dar, waren in Ligroin und Aether schwer, in Benzol und Alkohol leicht, in Chloroform, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich. Der Analyse zufolge liegt Di- α -crotonyl-äthylendiphenyldiamin vor.

0.1208 g Sbst.: 0.3355 g CO_2 , 0.076 g H_2O . — 0.1170 g Sbst.: 8.4 ccm N (20°, 756 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 75.86, H 6.89, N 8.05.

Gef. » 75.76, » 7.04, » 8.17.

Die Menge dieser Krystalle war relativ gering (0.78 g gegen 7.62 g Oel). Aus dem hellgelben, zähen Oel konnte bis jetzt kein weiterer krystallinischer Körper isolirt werden. Da es in seinem Stickstoffgehalt (5.46 pCt.) dem des normalen Verkettungsproductes, des Di- α -phenoxybutyryl-äthylendiphenyldiamins (ber. N 5.22 pCt.) sehr nahe kommt [C (76.12) und H (6.72) unterscheiden sich

¹⁾ Diese Berichte 25, 3256 [1892].

fast nicht von den obigen], so dürfte wohl das Verkettungsproduct in diesem Oel enthalten sein.

Natrium- α -naphtolat (99.84-proc.) gab folgende Umsetzungen:

Naphtolat	Bromkörper	Stdn.	50 ccm	Reaction	pCt.
0.8170 g	1.2550	24	Benzol	alkalisch	89.4
0.9984 »	1.5326	21	Toluol	schwach alkal.	90.9
0.9082 »	1.3951	12	Xylol	alkalisch	90.2

4.5 g Naphtolat und 6.89 g Bromkörper, in 70 ccm Xylol 35 Stunden gekocht, reagierten neutral. Die Isolirung des abgespaltenen Naphtols machte keine Schwierigkeiten, beim Versuch aber, das Naphtol wie üblich zu rectificiren, wurden aus den 1.46 g nur 0.72 g erhalten, da Zersetzung eintrat und 0.74 g undestillirbar im Kölbchen blieben. Ein zweiter Versuch mit 6.96 g Naphtolat und 10.69 g Bromkörper, die nur 16 Stunden in 100 ccm Xylol gekocht wurden, hatte denselben Verlauf genommen. Aus dem »Rohnaphtol« würden sich 37 pCt. Spaltung ergeben. Die Xylollösung verhielt sich genau wie die zuvor beschriebene, sie gab viel Oel und wenig Krystalle. Ersteres war bromfrei und hatte einen dem α -Dinaphtoxykörper entsprechenden Stickstoffgehalt (gef. 4.45, ber. 4.40 pCt.). Die wie oben gereinigten Krystalle erwiesen sich als das Dicrotonylderivat, Schmp. 174—176°.

0.1435 g Sbst.: 0.4008 g CO₂, 0.0901 g H₂O. — 0.1038 g Sbst.: 7.5 ccm N (21°, 756 mm).

C₂₂H₂₄O₂N₂. Ber. C 75.86, H 6.89, N 8.05.

Gef. » 76.19, » 7.02, » 8.17.

Natrium- β -naphtolat (100.2-proc.) ergab Hrn. v. Berent folgende Umsetzungen beim Kochen.

Naphtolat	Bromkörper	ccm	Stdn.	Reaction	pCt.
1.0074 g	1.5475 g	50 Benzol	21	neutral	91.4 NaBr
1.0082 »	1.5467 »	50 Toluol	21	»	94.7 »
0.972 »	1.4931 »	50 Xylol	21	»	97 »
6.2138 »	9.5453 »	100 Benzol	32	ganz schw. alkal.	27 β -Naphtol

Die aus der letzten Portion nach dem Abdestilliren des Xylols im Vacuum gewonnene, ölig-krystallinische Masse ergab 0.3 g blättriger Krystalle, die sich als das obige Dicrotonylproduct erwiesen.

0.2422 g Sbst.: 17.0 ccm N (20°, 753 mm).

C₂₂H₂₄O₂N₂. Ber. N 8.05. Gef. N 8.17.

Das durch Aether von den Krystallen getrennte Oel (12 g) war bromfrei und trocknete zu einer rothbraunen, harzigen Masse ein. Die Analysenwerthe stehen zwischen den für das Dicrotonylproduct (a) und den für das Dinaphtoxyproduct (C) berechneten:

C gef. 77.22 (ber. a 75.86, b 79.20), H gef. 6.57 (ber. a 6.89, b 6.29), N gef. 5.01 (ber. a 8.05, b 4.4),

sodass dessen Anwesenheit sehr wahrscheinlich gemacht ist.

Di- α -monobrombutyryläthylendi-*o*-tolyldiamin¹⁾ wurde zu den folgenden Umsetzungen verwendet: mit Natrium-Phenolat (99-proc.), - α -Naphtolat (99.3-proc.) und - β -Naphtolat (100.45-proc.).

Phenolat	Bromkörper	ccm	Zeit	Reaction	pCt.
0.8192 g	1.9066 g	50 Benzol	20 Stdn.	alkalisch	96.3 NaBr
0.9576 »	2.2285 »	50 Toluol	20 »	»	93.3 »
0.8836 »	2.0565 »	50 Xylol	20 »	»	95.9 »
4.2965 »	10.2168 »	100 Benzol	20 »	»	43 C ₆ H ₅ .OH
α -Naphtolat					
1.0936 g	1.7787 g	50 Benzol	22 Stdn.	alkalisch	91.1 NaBr
1.2146 »	1.9755 »	50 Toluol	22 »	»	93.6 »
1.1577 »	1.883 »	50 Xylol	22 »	»	93.9 »
5.7004 »	9.2717 »	90 Benzol	22 »	»	50 C ₁₀ H ₇ .OH
β -Naphtolat					
1.1478 g	1.8669 g	50 Benzol	20 Stdn.	alkalisch	88.95 NaBr
1.1304 »	1.8386 »	50 Toluol	20 »	»	87.5 »
1.064 »	1.7306 »	50 Xylol	20 »	»	88.9 »
4.6441 »	7.5536 »	75 Benzol	20 »	»	35 C ₁₀ H ₇ .OH

Die Aufarbeitung der drei grossen Portionen erfolgte in der üblichen Weise und ergab jedes Mal einen in geringer Menge isolirbaren krystallinischen Körper und bromfreie, zähe, ölige bezw. syrupartige, hellrosa bis rothbraun gefärbte Hauptproducte, die durch ihre Löslichkeit in Aether von den Krystallen getrennt wurden. Letztere, aus Alkohol umkrystallisirt, erwiesen sich als das den hohen Spaltungsbeträgen entsprechende

Di- α -crotonyläthylendi-*o*-tolyldiamin.

Farblose Nadeln. Schmp. 211°, schwer löslich in Aether und Ligroin, löslich in Aceton, Alkohol und Benzol, leicht löslich in Eisessig, sehr leicht löslich in Chloroform.

I. Aus Phenolat. 0.1483 g Sbst.: 0.4164 g CO₂, 0.1021 g H₂O. — 0.2919 g Sbst.: 19.2 ccm N (25°, 770 mm).

II. Aus α -Naphtolat. 0.1345 g Sbst.: 0.3772 g CO₂, 0.0904 g H₂O. — 0.2582 g Sbst.: 17.2 ccm N (21°, 780 mm).

III. Aus β -Naphtolat. 0.1143 g Sbst.: 0.3208 g CO₂, 0.076 g H₂O. — 0.1350 g Sbst.: 0.3791 g CO₂, 0.0938 g H₂O. — 0.1435 g Sbst.: 9.4 ccm N (19°, 746 mm).

C ₂₄ H ₂₈ O ₂ N ₂ .	Ber. C 76.59,	H 7.45,	N 7.45.
Gef. I. »	76.30,	» 7.67,	» 7.43.
II. »	76.49,	» 7.52,	» 7.79.
III. »	76.54,	76.58, »	7.44, 7.77, » 7.54.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3259 [1892].

Der Syrup von der Phenolatreaction hatte, im Vacuum zu constantem Gewicht gebracht, den Stickstoffgehalt des normalen Verketzungskörpers, des Diphenoxy- α -butyryläthylendi-*o*-tolylidamins (5.05 pCt., ber. 4.97 pCt.).

Di- α -monobrombutyryläthylendi-*p*-tolylidamin¹⁾

wurde zu folgenden Verketzungen in siedenden Solventien verwendet:

Natrium-phenolat (100.0-proc.)	Bromkörper		Zeit	pCt.
0.8302 g	1.9254 g	20 ccm Benzol	22 Stdn.	96.4 NaBr
0.7092 »	1.6447 »	17 » Toluol	22 »	96.5 »
0.9970 »	2.3121 »	23 » Xylol	22 »	95.4 »
4.4686 »	10.367 »	100 » Toluol	22 »	33 C ₆ H ₅ .OH } Mittel
4.6451 »	10.7765 »	100 » »	22 »	29 » } 31
α -Naphtholat (99.8-proc.)				
1.0754 g	1.7418 g	18 ccm Benzol	22 Stdn.	86.5 NaBr
1.0791 »	1.7456 »	18 » Toluol	17 »	86.0 »
1.0285 »	1.728 »	18 » Xylol	10 »	90.4 »
4.6 »	7.43 »	75 » »	10 »	36 C ₁₀ H ₇ .OH
β -Naphtholat (99.1-proc.)				
1.0446 g	1.692 g	17 ccm Benzol	16 Stdn.	92.2 NaBr
1.201 »	1.938 »	20 » Toluol	17 »	89.8 »
1.1116 »	1.8013 »	18 » Xylol	10 »	94.1 »
5.9046 »	9.5683 »	96 » »	18 »	33 C ₁₀ H ₇ .OH
6.276 »	10.17 »	100 » »	18 »	32 »

Als Umsetzungsproduct wurde bei allen drei Einwirkungen der Spaltkörper als krystallinisch, von den Harzen resp. Oelen durch Aether trennbar, isolirt. Dieses

Di- α -crotonyläthylendi-*p*-tolylidamin,

stellt silberglänzende, sternförmig gruppirte Nadeln dar, die bei 183° schmelzen. Sie sind in Aether und Ligroin schwer, in Alkohol und Benzol leichter, in Aceton und Eisessig noch leichter und in Chloroform sehr leicht löslich. Zur Analyse wurden sie bei 120° getrocknet.

0.1656 g Sbst.: 0.4629 g CO₂, 0.1122 g H₂O. — 0.2169 g Sbst.: 14.0 ccm N (21°, 776 mm). — 0.1796 g Sbst.: 11.9 ccm N (23°, 774 mm).

C₂₄H₂₈O₂N₂. Ber. C 76.59, H 7.45, N 7.45.

Gef. » 76.23, » 7.58, » 7.50, 7.60.

Die aus den ätherischen Filtraten nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum hinterbliebenen, hellgelb bis dunkelbraun ge-

¹⁾ Diese Berichte 25. 3261 [1892].

färbten Harze bezw. amorphen, pulverisirbaren Massen waren bei allen drei Combinationen bromfrei. Sie müssen neben weiteren, durch das Harz am Krystallisiren verhinderten Mengen des beschriebenen, ungesättigten Körpers die normalen Verkettungsproducte enthalten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Diphenoxkörper:	Ber. C 76.6, H 7.1, N 5.0,
im Harz:	Gef. » 76.1, » 7.6, » 5.5,
Spaltkörper:	Ber. » 76.6, » 7.5, » 7.5,
im α -Naphtholharz:	Gef. » 78.2, » 7.2, » 4.5,
	» » 78.1, » 7.4, » —,
Dinaphtoxykörper:	Ber. » 79.5, » 6.6, » 4.2.

Auch hier liegen die gefundenen Werthe zwischen denen der Diaryloxykörper und denen des Dicrotonylderivates.

Di- α -monobrombutyryläthylen-di- α -naphtyldiamin¹⁾ lieferte folgende Werthe nach 20-stündigem Kochen:

Natriumphenolat (99.3-proc.)	Bromkörper	ccm	in	Procente
0.2943 g	0.9869 g	30	Benzol	92.6 NaBr
0.5748 »	1.9276 »	40	Toluol	98.9 »
0.5898 »	1.9777 »	40	Xylol	98.3 »
3.7816 »	9.9432 »	100	Benzol	36 C ₆ H ₅ .OH.
-α-Naphtolat				
1.105 g (100.6-proc.)	2.0302 g	30	Benzol	81.8 NaBr
0.4262 » (99.3-proc.)	1.0 »	30	Benzol	81.8 »
0.905 »	2.2498 »	30	Toluol	91.7 »
0.8804 »	2.0631 »	30	Xylol	90.5 »
5.5278 »	10.218 »	100	Benzol	48 C ₁₀ H ₇ .OH.
-β-Naphtolat (Versuche des Hrn. von Berent)				
(100.7-proc.)				
1.418 g	2.6054 g	26	Benzol	86.6 NaBr
0.8412 »	1.546 »	15	Toluol	92.9 »
0.7409 »	1.3612 »	14	Xylol	90.7 »
5.4312 »	9.9790 »	100	Benzol	39 C ₁₀ H ₇ .OH.

Entsprechend den hohen Spaltbeträgen wurde auch hier in allen drei Fällen zunächst das Dicrotonyläthylendi- α -naphtyldiamin wie üblich isolirt. Es schmilzt bei 218°, stellt silberglänzende Nadeln dar, die in Wasser nicht, in Methylalkohol, Aether, Ligroin auch in der Hitze schwer, in Aethylalkohol, Aceton und Benzol in der Hitze leicht, ebenso in kaltem Eisessig leicht und sehr leicht löslich in Chloroform sind.

0.1715 g Sbst.: 0.5041 g CO₂, 0.098 g H₂O. — 0.1811 g Sbst.: 10.5 ccm N (24°, 756 mm).

¹⁾ Diese Berichte 25, 3266 [1892].

$C_{30}H_{28}O_2N_2$. Ber. C 80.35, H 6.25, N 6.25.

Gef. » 80.18, » 6.39, » 6.46.

Bei der Phenolcombination waren 2.5 g dieser Krystalle entstanden, während die ätherische Mutterlauge 5 g bromfreien Rückstand gab. Dieser trocknete im Exsiccator zu einer glänzenden, schuppenförmigen Masse ein, die schon bei etwa 54° schmolz. Der Stickstoffgehalt kam dem für das normale Verkettungsproduct berechneten sehr nahe (4.72, 4.70, statt 4.40 pCt.). Ebenso hinterblieb von der Einwirkung des α -Naphtolats, wo 3.4 g des krystallinischen Crotonylkörpers und 0.0 g Oel erhalten waren, Letzteres als hellviolette, nur Spuren von Brom enthaltende, glänzende, amorphe Masse, die im Stickstoffgehalt gleichfalls mit dem Werth des Dinaphtoxybutyryläthylendinäphtyldiamins (Ber. N 3.81. Gef. N 3.67, 3.71) übereinstimmt. Sie schmolz zwischen 58° und 60°.

Auch bei der Umsetzung des β -Naphtolats wurde neben dem Crotonylkörper eine aus der ätherischen Lösung beim Eintrocknen zurückgebliebene, amorphe, hellgelbe, bromfreie Masse vom Schmelzintervalle 58–60° erhalten, in der wohl auch das Dinaphtoxyproduct zu suchen sein wird (Ber. N 3.81. Gef. N 4.30).

Di- α -monobrombutyryläthylendi- β -naphtyldiamin¹⁾ gab nach 20 stündigem Kochen folgende Zahlen:

Natriumphenolat (99.4-proc.)	Bromkörper	ccm	in	Procente
0.8333 g	2.1908 g	30	Benzol	98.2 Na Br
0.8112 »	2.1326 »	30	Toluol	97.2 »
0.9829 »	2.5845 »	30	Xylol	97.9 »
3.914 »	10.27 »	100	Benzol	29 $C_6H_5.OH$.
α -Naphtolat				
(100-proc.)				
1.102 g	2.025 g	30	Benzol	96.4 Na Br
0.9766 »	1.7946 »	30	Toluol	98.6 »
1.1022 »	2.0253 »	30	Xylol	96.4 »
5.0864 »	9.3466 »	100	Toluol	? $C_{10}H_7.OH$
β -Naphtolat				
(100.8-proc.)				
0.8308 g	1.9735 g	30	Benzol	93.9 Na Br
1.927 »	1.8872 »	30	Toluol	95.4 »
1.002 »	1.8412 »	30	Xylol	97.7 »
5.42 »	9.9584 »	100	Toluol	27 $C_{10}H_7.OH$.

Das α -Naphtol konnte wegen der bei der Rectification eintretenden Zersetzung nicht bestimmt werden.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3270 [1892].

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 »