

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

208. Wissenschaftliche und industrielle Berichte von Roure Bertrand fils. I. Serie No. 10, mit Register zu Heft 1–10. Evreux, October 1904.
1762. Meldola, R. The chemical syntheses of vital products and the inter-relations between organic compounds. Vol. I. London 1904.
1763. Strauss, E. Studien über die Albuminoide mit besonderer Berücksichtigung des Spongins und der Keratine. Heidelberg 1904.

Der Vorsitzende.
E. Buchner.

Der Schriftführer.
C. Schotten.

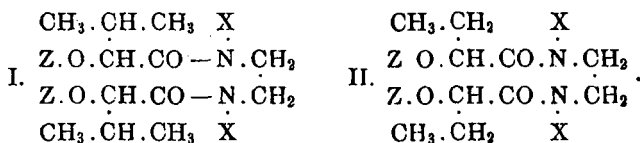
Mittheilungen.

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

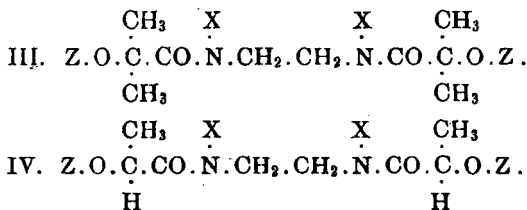
LXV. Umsetzungen der Di- α -monobromisovaleryläthylendiaryldiamine.

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

Bei den Isovalerylderivaten (I) stehen je zwei Methylene zu den einzuführenden Arylresten Z in den kritischen Positionen 1:(5)₂ und zu den beiden X in den Positionen 1:(6)₂:



Diese »räumlichen Factoren« drücken die Umsetzungsprocente im Verhältniss zu den dem System I sehr ähnlichen System II der Normalbutyrylderivate ganz erheblich herab. Die Kettenverzweigung wirkt hier also stärker als von dem Positionsverhältniss 1:(4)₂ + 1:(5)₂ aus, das wir im System der Isobutyrylderivate (III) haben, welche letztere natürlich auch ungünstiger als die ihnen entsprechenden Propionylderivate (IV) waren:



Es erhellt dies am deutlichsten aus den Verkettungswerthen (Procente Natriumbromid), die von Hrn. Wulffius nach einstündigem Kochen von je 0.5 g Natriumphenolat mit den in 30 ccm Benzol gelösten Bromacidyläthylendiaryldiaminen erhalten wurden:

X	Isovaleryl		I Mittel	II Butyryl	III Isobutyryl	IV Propionyl
C_6H_5	4.6	4.7	5	44	29	54
$\beta-C_{10}H_7$	5.2	5.2	5	42	22	55
$p-C_6H_4 \cdot CH_3$	7.9	8.6	8	42	27	49
$o-C_6H_4 \cdot CH_3$	4.5	4.5	5	39	25	40
$\alpha-C_{10}H_7$	5.2	5.2	5	42	19	43

Der Abfall der Mittelwerthe beträgt von:

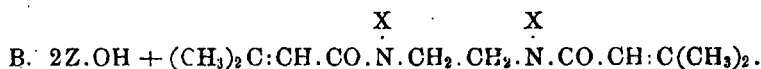
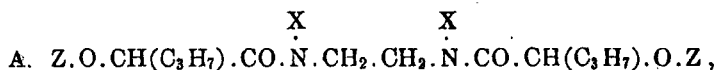
IV. \longrightarrow zu	{	II. \longrightarrow	1-13 pCt.
		III. \longrightarrow	15-24 »
III. \longrightarrow zu	{	II. \longrightarrow	13-25 »
		I. \longrightarrow	14-24 »
II. \longrightarrow zu	{	I. \longrightarrow	34-35 »
		IV. \longrightarrow	35-50 »

Durch längeres Kochen bzw. höheren Siedepunkt des Lösungsmittels oder durch grössere Concentration wurden natürlich all' diese Werthe erhöht. Nach 21-stündigem Kochen zeigen indess nur die Isovalerylcombinationen (IV) zum Theil in Benzol (30- und 10-fache Menge) und in Toluol (30-fache Menge) Endzahlen, die unter die sonst erreichbare Grenze von nahezu 90 und mehr Procent fallen:

Z	X	Benzol (10-fach)			IV Isovaleryl			
		I Propionyl	II Butyryl	III Isobutyryl	10-fach Benzol	30-fach Toluol	30-fach Benzol	10-fach Toluol
$\alpha-C_{10}H_7$	$\alpha-C_{10}H_7$	89	82 ¹⁾	85	14	87	7	77
»	$o-C_6H_4 \cdot CH_3$	92	91 ³⁾	90	49	92	13	—
»	C_6H_5	92	89 ²⁾	90	71	93	—	—
»	$p-C_6H_4 \cdot CH_3$	90	87	92	76	95	—	—
»	$\beta-C_{10}H_7$	92 ²⁾	96 ¹⁾	87 ¹⁾	78	93	59	—
$\beta-C_{10}H_7$	$\alpha-C_{10}H_7$	88	87	87	81	93	60	93
»	$o-C_6H_4 \cdot CH_3$	86	89 ³⁾	93	85	93	—	—
»	C_6H_5	94	91 ⁴⁾	94	89	—	—	—
»	$p-C_6H_4 \cdot CH_3$	96	92	92	94	94	—	—
»	$\beta-C_{10}H_7$	90 ¹⁾	94 ¹⁾	93 ¹⁾	94	—	76	—
C_6H_5	$\alpha-C_{10}H_7$	93	93 ⁴⁾	97	92	96	74	94
»	$o-C_6H_4 \cdot CH_3$	93	96 ³⁾	97	90	97	—	—
»	C_6H_5	98	99	97	92	99	—	—
»	$p-C_6H_4 \cdot CH_3$	99	96	95	94	97	—	—
»	$\beta-C_{10}H_7$	96 ²⁾	98 ¹⁾	94 ¹⁾	98	96	87	—

Für die früher als räumlich nicht ungünstig bezeichneten Systeme (Phenyl, *p*-Tolyl und β -Naphthyl) kommt bei der langen Kochdauer die Concentration der Lösungen nur wenig in Betracht: bei den mit ¹⁾ bezeichneten betrug die Menge des Lösungsmittels das 15-fache, bei ²⁾ das 20-fache, bei ³⁾ das 25-fache, bei ⁴⁾ das 30-fache und bei ⁵⁾ das 40-fache des Bromkörpers, der also stets gelöst reagirte, mit Ausnahme der sub IV mit 14 pCt. eingetragenen Combination und der daneben stehenden von 87 pCt. (Toluol 10-fach).

Ueber den Einfluss der Concentration auf diese Reactionen im heterogenen System sind zur Zeit besondere Versuche im Gange. Jedenfalls muss aber jetzt schon hervorgehoben werden, dass derselbe Bromkörper (Di- α -monobromisovaleryläthylendi- α -naphthyl-diamin) bei Anwendung derselben, zu seiner Lösung unzureichenden Menge Lösungsmittel mit unlöslichen Bodenkörpern (Natrium-arylaten) bei gleicher Kochdauer bald 14 pCt. (α -Naphtolat), bald 81 (β -Naphtolat) bzw. 92 pCt (Phenolat) Umsetzung giebt: Es hängt dieses offenbar u. a. mit den Löslichkeitsverhältnissen der Endproducte, also auch mit der Reactionsrichtung, zusammen, die bekanntlich eine zweifache ist. Neben den normalen Verkettungsproducten (A) treten die Spaltkörper (B) auf:



Das Verhältniss der beiden Richtungen erhellt aus den Bestimmungen der abgespaltenen Phenol- und Naphtol-Mengen, die neben den Di-dimethylacrylderivaten als Ausweichproducte auftreten. In den im Folgenden beschriebenen Fällen gelang es stets mit Leichtigkeit, die letzteren Derivate als relativ schwer löslich und gut kristallisirend zu isoliren. Entsprechend den hohen Spaltbeträgen war keine Aussicht, die dem Schema A entsprechenden Diphenoxkörper (Z = C₆H₅) zu gewinnen. Die meist amorphen bzw. harzigen Producte aus den Mutterlaugen der ungesättigten Körper wurden bei den Naphthylamincombinationen nicht näher untersucht, bei den Combinationen des Anilins (X = C₆H₅), *o*- und *p*-Toluidins (X = C₆H₄.CH₃) aber deuten die Stickstoffbestimmungen darauf hin, dass die α - und β -Dinaphtoxyderivate in diesen Rohproducten enthalten sein müssen.

Für das quantitative Verhältniss der beiden Reactionsrichtungen A und B ergab sich in der Isovalerylgruppe insofern etwas Neues, als, wie die folgende Tabelle zeigt, von den Z-Resten hier das Phenyl der am meisten abgespaltene ist, α -Naphthyl der am wenig-

sten, während β -Naphthyl, wie sonst stets, meist zwischen beiden steht.

Procente abgespaltenes Phenol bezw. Naphtol, bezogen auf die nach Schema B berechneten, nach 21-stündigem Kochen der Ingredientien:

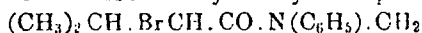
Z	X	I Propion	II Butyr	III Isobutyr	IV Isovaler
α -C ₁₀ H ₇	α -C ₁₀ H ₇	12	48	44	48
»	<i>o</i> -C ₆ H ₄ .CH ₃	13	50	54	38
»	C ₆ H ₅	0	37 (?)	20	41
»	<i>p</i> -C ₆ H ₄ .CH ₃	7	36	20	40
»	β -C ₁₀ H ₇	4	?	25	46
β -C ₁₀ H ₇	α -C ₁₀ H ₇	8	39	32	63
»	<i>o</i> -C ₆ H ₄ .CH ₃	10	25	44	66
»	C ₆ H ₅	6	27	12	60
»	<i>p</i> -C ₆ H ₄ .CH ₃	4	32	11	61
»	β -C ₁₀ H ₇	1	27	15	58
C ₆ H ₅	α -C ₁₀ H ₇	11	36	37	74
»	<i>o</i> -C ₆ H ₄ .CH ₃	5	43	49	74
»	C ₆ H ₅	0	27	?	67
»	<i>p</i> -C ₆ H ₄ .CH ₃	4	31	14	63
»	β -C ₁₀ H ₇	7	29	18	62

Während also von allen 60 Combinationen in Bezug auf die Ausweichtendenz die Einführung von Phenyl in's Isovalerylssystem des α -Naphthyl- und *o*-Tolyl-Amins an die Spitze tritt, war, wie die vorige Tabelle zeigte, in Bezug auf die allgemeine Reaction,



die Combination von α -Naphthyl (X) mit den beiden genannten Isovalerylbasenderivaten als die ungünstigste zu bezeichnen. Ein Parallelismus zwischen den in den beiden Tabellen niedergelegten Zahlengruppen: schlechte Reactionstendenz (C) — hohe Spalttendenz (B) ist nicht durchzuführen. Die Zahlen lassen ohne weiteres erkennen, wo der Einfluss von X, wo der von Z und wo endlich der der Propionyl- (I), Butyryl- (II), Isobutyryl- (III) und Isovaleryl- (IV) -Reste überwiegt.

Di- α -monobromisovaleryl-äthylendiphenyldiamin,



wurde theils wie früher¹⁾ beschrieben, theils in üblicher Weise mit Hülfe von Pyridin (2 Mol.) aus α -Bromisovalerylbromid (2 Mol.) und Äthylendiphenyldiamin (1 Mol.) in Benzollösung hergestellt.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3246 [1899].

In letzterem Falle wurde nach erfolgter Umsetzung vom Pyridinbromhydrat abfiltrirt, aus dem Filtrat das Benzol abdestillirt, der Rückstand mit wenig Methylalkohol ausgekocht und das Ungelöste aus viel heissem Methylalkohol unter Zugabe von etwas Benzol umkrystallisirt. Schmp. 147°.

Die Umsetzungen führte Hr. v. Meystowicz aus. Nach 21-stündigem Kochen in 10-proc. Lösungen:

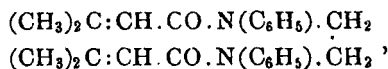
Natriumphenolat (100.00-proc.)	Bromkörper	in	pCt. Na Br
0.9583 g	2.2451 g	Benzol	92.2
0.8360 »	1.9388 »	Toluol	98.5
0.8611 »	1.9970 »	Xylol	96.3
Natrium-α-naphtholat			
1.1573 g (99.2-proc.)	1.868 g	Benzol	72.3
1.160 » (99.2 »)	1.874 »		70.1
1.2101 » (100.0 »)	1.954 »		71.3
1.4396 » (100.0 »)	2.325 »		70.5
1.121 » (100.0 »)	1.810 »	Toluol	93.2
Natrium-β-naphtholat (99.1-proc.)			
1.1908 g	1.923 g	Benzol	89.2
1.0 »	1.614 »	Xylol	95.5

a) 4.2922 g Natriumphenolat, 9.954 g Bromkörper in 10-proc. Toluollösung 28 Stdn. gekocht. Reaction schwach alkalisch. Rect. Phenol 2.32 g = 67 pCt.

b) 5.977 g Natrium- α -naphtholat, 9.6861 g Bromkörper in 10-proc. Xylollösung 28 Stdn. gekocht. Reaction alkalisch. Rect. Naphtol 2.15 g (grosser Rückstand) = 41 pCt.

c) 6.2275 g Natrium- β -naphtholat, 10.0915 g Bromkörper in 10-proc. Xylollösung 28 Stdn. gekocht. Schwach alkalische Reaction. Rect. Naphtol 3.26 g (grosser Rückstand) = 60 pCt.

Entsprechend den hohen Spaltungswerthen trat bei allen drei Umsetzungen (a, b, c) das Di-dimethylacrylsäure-äthylendiphenyldiamin,



auf. Silberglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Aceton und Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Aether und Ligroin. Schmp. 177°. Zur Analyse bei 100° getrocknet.

a) 0.1584 g Sbst.: 0.4430 g CO₂, 0.1044 g H₂O. — 0.1236 g Sbst.: 7.9 ccm N (18°, 762 mm). — b) 0.1676 g Sbst.: 0.4698 g CO₂, 0.1118 g H₂O. — 0.1230 g Sbst.: 8.2 ccm N (24°, 758 mm). — c) 0.1711 g Sbst.: 0.4790 g CO₂, 0.1176 g H₂O. — 0.1910 g Sbst.: 11.2 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{24}H_{28}O_2N_2$. Ber. C 76.59, H 7.45,
 Gef. » a) 76.29, b) 76.45, c) 76.37, » a) 7.37, b) 7.46, c) 7.69,
 Ber. N 7.45.
 Gef. » a) 7.40, b) 7.54, c) 7.37.

Aus den Phenolatumsetzungen waren im Ganzen 4.7 g fast farblose Krystalle erhalten worden. Der Waschäther hatte einen so geringen Rückstand hinterlassen, dass auf die eventuelle Bildung des Diphenoxykörpers nicht geprüft werden konnte. Von den Krystallen lieferten 4.2 g beim Umkrystallisiren aus Alkohol 3.5 g analysenreine Substanz; aus der Mutterlauge fällte Wasser 0.4 g vom Schmp. 174°.

Die Aufarbeitung der α -Naphtolatumsetzungen ergab nach Abdestilliren der Lösungsmittel 2.2 g dunkel gefärbte Krystalle. Heisser Alkohol liess 0.3 g eines schwarzen Pulvers nach und lieferte 0.9 g des obigen Dimethylacryl-derivats. Die Mutterlaugen gaben Schmierer. Das von den Rohkrystallen abgesogene Oel ging beim Stehen in ein Harz über. Aus ihm schied Aether 1.3 g Krystalle ab, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol 1 g vom Schmp. 177° und (aus der Mutterlauge) 0.6 g vom Schmp. 174° ergaben. Solche Antheile schieden sich noch weiter aus dem im Aether gelösten Harz (11.3 g) nach längerem Stehen aus: 1 g, Schmp. 170°, umkrystallisirt aus Alkohol: 0.7 g, Schmp. 177°. Alle diese Producte stellen obigen Spaltkörper dar. Das normale Verkettungsproduct muss demnach in dem nach dem Verdunsten des Aethers hinterbliebenen, dunkelbraunen, zähflüssigen Oel enthalten sein. Letzteres gab in der Flamme Kupferreaction auf Brom und kam im Stickstoffgehalt (4.08 pCt.) dem Dinaphtoxy-isovaleryl-äthylendiphenyldiamin (ber. N 4.22 pCt.) sehr nahe.

Die β -Naphtolatumsetzungen gaben, in analoger Weise behandelt, Fractionen von Rohkrystallen (im Ganzen 4.9 g, Schmp. 170–174°). Auch hier entspricht das dunkelbraune, zähflüssige Oel, das schwache Bromreaction gab, im Stickstoffgehalt dem obigen Werthe (gef. 4.31 pCt.) des Verkettungskörpers.

Di- α -monobromisovaleryl äthylendi-*o*-tolyldiamin¹⁾ wurde von Hrn. Teletoff zu folgenden Umsetzungen in 10-proc. Lösungen 21 Stdn. gekocht.

Natriumphenolat	Bromkörper	in	pCt. NaBr
0.8037 g (99.4-proc.)	1.9607 g	Benzol	89.5
0.70 » (100.0 »)	1.702 »	Toluol	96.7
0.70 » (100.0 »)	1.702 »	»	97.8
Natrium- α -naphtolat			
1.0533 g (99.2-proc.)	1.789 g	Benzol	48.9
1.287 » (100.0 »)	2.187 »		49.0
1.2683 » (100.0 »)	2.155 »		49.7
1.1335 » (99.2 »)	1.926 »	Toluol	92.3
1.3312 » (99.2 »)	2.262 »	Xylol	96.6

¹⁾ Diese Berichte 31, 3246 [1899].

Natrium- β -naphtolat	Bromkörper	in	pCt. Na Br
1.6 g (99.1-proc.)	1.699 g	Benzol	83.8
1.66 » (99.1 »)	2.32 »		86.0
1.2366 » (100.8 »)	2.1934 »	Toluol	93.0
1.2812' » (100.8 »)	2.1812 »	Xylol	92.0

Zum Vergleich mit den unten beschriebenen Umsetzungen des α -Naphtylaminderivates wurden ferner folgende Ansätze in den der dort angegebenen Concentration äquimolaren Benzollösungen 21 Stdn. gekocht:

Natrium- α -naphtolat (100-proc.)	Bromkörper	Benzol	pCt. Na Br
0.9942 g	1.69 g	57 ccm	13.3
1.0318 »	1.759 g	60 »	12.9

Die Spaltungen gehen aus folgenden Versuchen hervor:

4.0944 g Phenolat, 9.9890 g Bromkörper, 23 Stdn. in 10-proc. Benzollösung gekocht: 2.46 g rect. Phenol = 74 pCt.

Natrium- α -naphtolat	Bromkörper	21 Stdn. in 10-proc. Toluollösung
5.8062 g	9.893 g	1.86 g Naphtol = 37
4.037 »	6.86 »	1.34 » » = 38
4.55 »	7.73 »	1.49 » » = 38

Natrium- β -naphtolat		
4.5 g	7.64 g	2.58 g Naphtol = 66 pCt.

Das als Spaltkörper erwartete Di-dimethacrylsäure-äthylendi-*o*-tolylidiamin liess sich aus allen drei Combinationen leicht isoliren, indem die aus den Toluol- bzw. Benzol-Lösungen hinterbliebenen Rohproducte mit Aether behandelt wurden. Die unlöslichen Antheile wurden aus Alkohol umkrystallisirt.

Glänzende Nadeln, Schmp. 178°. Löslichkeit ganz ähnlich wie beim obigen Anilinderivat.

0.1550 g Sbst.: 0.4384 g CO₂, 0.1116 g H₂O. — 0.1267 g Sbst.: 7.9 ccm N (21°, 764 mm). — 0.1199 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 764 mm).

C₂₆H₃₂O₂N₂. Ber. C 77.23, H 7.92, N 6.93.

Gef. » 77.16, » 8.05, » 7.13, 7.22.

Neben diesem Körper traten bei den Naphtolcombinationen noch beträchtliche Harzmengen auf. Diese leicht löslichen Körper waren bromfrei oder enthielten nur Spuren dieses Elements. Der Stickstoffgehalt (3.3 bzw. 3.9 pCt.) kommt den für die normalen Verkettungsproducte, die Dinaphtoxy-isovaleryl-äthylendi-*o*-tolylidiamine, berechneten Werthen (N = 4.05 pCt.) so nahe, dass, entsprechend den bei den Naphtolen beobachteten niedrigeren Spaltprocenten, wohl an die Bildung dieser Körper geglaubt werden muss. Die in der folgenden Bilanz bei der Phenolatcombination hervorspringende grössere Differenz hat ihre Ursache darin, dass die Isolirung des Phenols

quantitativ nicht so gut geht als die der Naphtole, da Ersteres leichter löslich und flüchtiger ist. Zwei blinde Versuche zeigten, dass bei den hier nöthigen Operationen von 4 g Phenol 3.12 bzw. 3.10 g bei der Rectification wiedergewonnen wurden, was also 78 pCt. entspricht.

	Phenolat	α -Naphtolat	β -Naphtolat
Bromnatrium . . .	3.5 g	3.0 g	3.5 g
Z.OH rect. . . .	2.5 »	1.9 »	2.4 »
Krystalle	4.5 »	3.0 »	2.0 »
Harze	1.5 »	7.0 »	7.0 »
Differenzen . . .	2.0 »	0.8 »	1.1 »
Ingredientien . . .	14.0 g	15.7 g	16.0 g.

Di- α -monobromisovaleryl-äthylendi-*p*-tolylldiamin¹⁾

ergab Hrn. Schubetski folgende, den vorstehenden sehr ähnliche Resultate.

Na-Phenolat (100.0-proc.)	Bromkörper	10-proc. Lösung	Kochdauer	pCt. NaBr
1.015 g	2.43 g	Benzol	22 Stdn.	93.7
0.820 »	2.01 »	Toluol	22 »	99.8
0.99 »	2.41 »	Xylol	22 »	91.4

Na- α -naphtolat

1.3744 g (99.2-proc.)	2.335 g	Benzol	21 Stdn.	74.2	75.5
1.3276 » (99.2 »)	2.256 »		21 »	76.9	
1.2467 » (99.2 »)	2.117 »		21 »	77.2	
1.3535 » (100.0 »)	2.300 »		21 »	73.6	
0.9797 » (100.0 »)	1.664 »	Toluol	21 »	94.9	95.0
1.0648 » (100.0 »)	1.809 »		21 »	95.1	
1.146 » (100.0 »)	2.37 »	Xylol	14 »	91.0	

Na- β -naphtolat

1.0 g (99.1-proc.)	1.699 g	Benzol	21 Stdn.	93.7
1.045 g (99.1 »)	1.78 »	Toluol	14 »	93.7
1.056 » (99.1 »)	1.81 »	Xylol	14 »	92.8

a) Phenolat				Phenol pCt.
4.13 g	10.07 g	Toluol	22 Stdn.	2.28 g = 68
b) α -Naphtolat				Naphtol
4.6 g	7.82 g	Xylol	21 Stdn.	1.55 g = 40
c) β -Naphtolat				Naphtol
5.976	10.133 g	Toluol	14 Stdn.	3.178 g = 61

Die aus den letzten Portionen erhaltenen Reactionsproducte waren Bromnatrium (je 3.9 — 4 g), Krystalle, die sich als der Spaltkörper erwiesen, und endlich in Aether lösliche Oele von dunkelbrauner Farbe,

¹⁾ loc. cit.

die bromfrei waren oder nur Spuren von Brom enthielten. Die Krystalle (a, b, c) erwiesen sich als identisch: Di-dimethylacrylsäure-äthylendi-*p*-tolylldiamin. Glänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Gleiche Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Anilinverbindung. Schmp. 172°.

a) 0.1377 g Sbst.: 0.3898 g CO₂, 0.0974 g H₂O. — 0.1434 g Sbst.: 8.5 ccm N (23°, 780 mm). — b) 0.1086 g Sbst.: 0.3072 g CO₂, 0.0772 g H₂O. — 0.1145 g Sbst.: 6.9 ccm N (19°, 768 mm). — c) 0.1106 g Sbst.: 6.7 ccm N (22°, 786 mm).

C₂₆H₃₂O₂N₂.

Ber. C 77.23, H 7.92, N 6.93.

Gef. » a) 77.22, b) 77.17, » a) 7.92, b) 7.95, » a) 6.86, b) 7.00, c) 7.03.

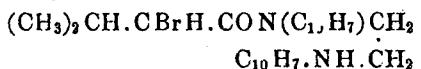
Das aus Phenolat erhaltene hellgelbe Oel enthält offenbar fast nur den eben beschriebenen Spaltkörper (gef. N 6.34, 6.21); da der Diphenoxykörper nur 4.73 pCt. Stickstoff verlangt. In der That schieden sich nach längerem Stehen noch Krystalle ab, die aber nicht isolirt werden konnten und daher unten als Oel gerechnet sind.

Das α -Naphtolat- und das β -Naphtolat-Oel waren dunkelbraun und deuten im Stickstoffgehalt (4.11 bzw. 4.44 pCt.) auf die Dinaphtoxy- α -isovaleryl-äthylendi-*p*-tolylldiamine (ber. 4.05 pCt.).

Die Mengenverhältnisse waren:

	Krystalle	Oel
aus 6.09 g Phenolat . . .	6.5 g	5.0 g
» 10.24 » α -Naphtolat . .	3.5 »	9.5 »
» 9.226 » β -Naphtolat . .	4.5 »	10.0 »

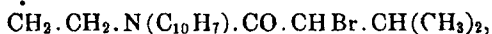
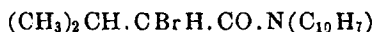
Di- α -monobromisovaleryl-äthylendi- α -naphtylldiamin ist seither noch nicht beschrieben worden. Früher¹⁾ wurde als Product der Umsetzung von α -Bromisovalerylbromid mit Aethylen-di- α -naphtylldiamin von Hrn. Pöpke eine bei 223° schmelzende Substanz erhalten, deren Bromgehalt (16.55 pCt.) auf das Monosubstitut (ber. 16.55 pCt.) stimmte:



Als dieses vermeintliche Monoproduct mit dem seinem Bromgehalt entsprechenden Mengen Natrium-Phenolat, - α und - β -Naphtolat in üblicher Weise umgesetzt wurde, trat 93 bzw. 95 pCt. Bromnatriumbildung ein, trotzdem aber gab das leicht krystallinisch erhaltbare Endproduct so starke Bromreaction, wie sie sonst bei diesen Umsetzungen nie beobachtet wurde. Neben einem nur Spuren von Brom enthaltenden, bei 204—206° schmelzenden Körper, der unten als Di-dimethylacrylsäurederivat beschrieben ist, traten sehr schwer lös-

¹⁾ Diese Berichte 31, 3247 [1898].

liche Krystalle vom Schmp. 222° auf, deren Analyse auf das Di- α -monobromisovaleryl-äthylendi- α -naphtyldiamin,



stimmte.

0.0963 g Subst. im Rohr: 0.0569 g AgBr. — 0.2785 g Subst.: 10.8 ccm N (20°, 758 mm). — 0.2154 g Subst.: 8.6 ccm N (21°, 759 mm).

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 25.08, N 4.39.

Gef. » 25.14, » 4.42, 4.54.

Hierdurch wurde der Gedanke nahe gelegt, dass das Ausgangsmaterial garnicht das Mono-, sondern das eben formulierte Di-Product sei. Die letzte Brombestimmung war nach Carius gemacht, die frühere, wie alle anderen sonst bei diesen α -Bromfettsäurederivaten trefflich stimmenden, nach dem Kochen mit alkoholischem Kali durch Titration nach Volhard. Es stellte sich nun heraus, dass das vorliegende Präparat so viel schwerer löslich ist als alle anderen, dass das Kochen mit alkoholischem Kali erst nach sehr langer Zeit die vollständige Elimination des Broms bewirkt. So wurden in Päpke's Originalpräparat je nach der Kochdauer 17.7, 21.6 und schliesslich 24.9 pCt. Brom gefunden.

Um alle Zweifel zu heben, stellte man den Körper auf's neue dar und zwar sowohl aus 2 Mol. Bromisovalerylbromid mit 2 Mol. Äthylendiaphtyldiamin in Benzol als auch mit 2 Mol. Säurebromid, 1 Mol. Base und Pyridin. In beiden Fällen resultirte das Disubstitutionsproduct. Das bei 211–212° schmelzende Rohproduct wurde dreimal aus Oxalsäureäthylester umkrystallisirt, ohne dass der Schmp. 222°, den es nach einmaligem Krystallisiren besass, weiter erhöht wurde.

Schiefwinklige, vierseitige, längliche Blättchen, sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Solventien. Von heissem Benzol ist etwa die 28 fache, von heissem Toluol etwa die 18-fache Menge zur Lösung erforderlich; nur heisser Oxalsäure- und Malonsäure-Äthylester, sowie Nitrobenzol lösen leicht.

0.1905 g Subst.: 0.4216 g CO_2 , 0.0952 g H_2O . — 0.1974 g Subst.: 7.8 ccm N (21°, 754 mm). — 0.2284 g Subst.: 7.11 ccm $\frac{1}{10}$ - AgNO_3 -Lösung. — 0.8307 g Subst.: 26.25 ccm $\frac{1}{10}$ - AgNO_3 -Lösung.

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. C 60.19, H 5.33, N 4.39, Br 25.08.

Gef. » 60.37, » 5.59, » 4.46, » 24.90, 25.21.

Mit diesem Präparat musste, da hier die bedeutendsten Ausnahmen auftreten, eine grössere Anzahl von Umsetzungen vorgenommen werden, bei denen stets 21 Stunden gekocht wurde. Bei den eingeklammerten Versuchen war der Bromkörper zu Anfang des Siedens nicht ganz gelöst.

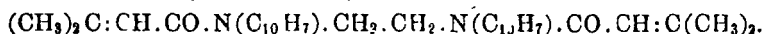
Na-Phenolat	Brom- körper	dessen x-faches	Lösungs- mittel	pCt. NaBr
[0.70 g (100.0-proc.)	1.925 g	10	Benzol	92.8 } 92.4]
[0.70 » (100.0 »)	1.925 »	10	»	92.0 }
0.70 » (100.0 »)	1.925 »	30	»	72.9 } 73.8
0.70 » (100.0 »)	1.925 »	30	»	74.6 }
[0.70 » (100.0 »)	1.925 »	10	Toluol	96.1]
0.70 » (100.0 »)	1.925 »	30	»	94.5 } 94.0
0.70 g (100.0 »)	1.925 »	30	»	93.6 }
Na- α -Naphtolat				
[0.8189 g (99.2 »)	1.570 »	10	Benzol	12.3 }
[1.1462 » (99.2 »)	2.203 »	10	»	14.5 }
[1.0852 » (99.2 »)	2.085 »	10	»	7.8 }
[1.1442 » (100.0 »)	2.199 »	10	»	8.7 }
[1.1482 » (100.0 »)	2.207 »	10	»	17.4 }
[1.3513 » (100.0 »)	2.595 »	10	»	22.1 }
1.0698 » (100.0 »)	2.007 »	30	»	7.0 }
1.221 » (100.0 »)	2.346 »	30	»	7.5 }
[1.1127 » (100.0 »)	2.118 »	10	Toluol	85.1 }
[0.7892 » (100.0 »)	1.516 »	10	»	88.1 }
0.9767 » (100.0 »)	1.877 »	30	»	78.2 }
0.9688 » (100.0 »)	1.862 »	30	»	76.3 }
1.3233 » (99.2 »)	2.536 »	10	Xylol	96.0 }
0.9100 » (99.2 »)	1.744 »	10	»	94.8 }
Na- β -Naphtolat				
[1.0 g (99.1 »)	1.922 »	10	Benzol	80.5 }
[1.0 » (99.1 »)	1.922 »	10	»	80.5 }
1.0 » (99.1 »)	1.922 »	30	»	59.8 }
1.0 » (99.1 »)	1.922 »	30	»	60.6 }
[1.0 » (99.1 »)	1.922 »	10	Toluol	93.0 }
[1.0 » (99.1 »)	1.922 »	10	»	92.1 }
1.0 » (99.1 »)	1.922 »	30	»	93.2 }
1.0 » (99.1 »)	1.922 »	30	»	92.1 }

Zur Bestimmung der Spaltbeträge wurden 30 Stunden gekocht:

	Brom- körper	in	pCt.
a) 3.5 g Phenolat	9.625 g	10-fach. Benzol	2.11 g Phenol = 74
b) 5.2 » α -Naphtolat	9.99 »	10 » Xylol	2.08 » Naphtol = 46
4.55 » »	8.74 »	10 » Toluol	2.03 » » = 51
c) 4.5 » β -Naphtolat	8.648 »	10 » Xylol	2.45 » » = 62

¹⁾ Dass hier die Uebereinstimmung der Einzelversuche unbefriedigender ist als sonst, hängt damit zusammen, dass der z. Th. ungelöste Bromkörper von dem allmählich verharzenden Natrium- α -naphtolat klümpchenartig eingehüllt wird. Das Mittel 14 steht sehr nahe dem aus den extremsten Zahlen 7.8 und 22.1 abgeleiteten: 15.

Das am leichtesten fassbare Reactionsproduct war in allen drei Fällen dasselbe, nämlich das schon oben erwähnte Di-dimethyl-acrylsäure-äthylendi- α -naphtyldiamin,



Kleine, farblose Prismen, Schmp. 206–208°, zur Analyse aus Eisessig umkrystallisirt und bei 130° getrocknet.

a) 0.1870 g Sbst.: 0.5524 g CO_2 , 0.1101 g O_2H . — 0.2240 g Sbst.: 11.8 ccm N (21°, 752 mm). — b) 0.1049 g Sbst.: 0.3099 g CO_2 , 0.0637 g H_2O . — c) 0.2392 g Sbst.: 12.6 ccm N (26°, 756 mm). — 0.2256 g Sbst.: 11.8 ccm N (22°, 753 mm).

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2$.

Ber. C 80.67, H 6.72, N 5.89.

Gef. » a) 80.56, b) 80.59, » a) 6.59, b) 6.80, » a) 5.93, c) 6.00, 6.01.

Der Körper ist schwer löslich in heissem Ligroin, löslich in heissem Aceton, Aether, Benzol, kaltem Eisessig, leicht löslich in kaltem Chloroform. Die aus den Eisessigmutterlaugen durch Fällen mit Wasser erhaltenen geringen Mengen niedriger schmelzender Krystallpulver (Schmp. 160° bzw. 170° und 165°) kamen im Stickstoffgehalt (6.14 bzw. 6.03) den obigen Werthen so nahe, dass in ihnen nicht die normalen Verkettungsproducte, die Diaryloxykörper, zu suchen sind. Letztere könnten nur in den in Aether löslichen Antheilen, die zu dunkel gefärbten zähen Harzen eintrockneten, enthalten sein, deren Stickstoffgehalte (Phenylderivat 5.37 statt 4.22; α -Naphtylkörper 4.36, β -Naphtylproduct 3.70 statt 3.67) sich den Werthen der Diaryloxykörper nähern.

Bei der Phenolatreaction resultirten 2.8 g Bromnatrium, 1.02 g Phenol, 3 g Krystalle, 3.5 g Harz, also 10.32 g gegen 11.77 g Ingredientien.

Aus der α -Naphtolatumsatzung gaben 14.87 g Ingredientien 3 g Bromnatrium, 1.87 g Naphtol, 2.4 g Krystalle und 4 g Harz. Die Trennung ist wie immer beim α -Naphtol wegen Bildung dunkler, harziger Producte erschwert gewesen.

Beim β -Naphtolat ging die Trennung leichter. Sie ergab aus 15.7625 g Ingredientien: 3.4 g Bromnatrium, 5 g Krystalle, 5 g Harz, mithin 2.3625 g β -Naphtol, während, wie oben angegeben, 3.65 g Rohnaphtol gefunden, aber nicht rectificirt werden konnten.

An der Ausführung der beschriebenen Reactionen beteiligten sich die HH. Rossi und Bilsen.

Di- α -monobromisovaleryl-äthylendi- β -naphtyldiamin¹⁾ wurde von Hrn. Radik zu folgenden Umsetzungen benutzt. Nach 21-stündigem Kochen in 10-procentigen Lösungen war die Reaction stets noch schwach alkalisch, nur bei β -Naphtol in Xylol neutral. In verdünnteren Lösungen setzte sich der Bromkörper nach dieser

¹⁾ l. c.

Zeit überhaupt nicht genügend um. Die hier gewählten Benzolmengen entsprechen den beim *o*-Toluidin- und α -Naphthylamin-Derivat angegebenen ca. 30-fachen (auf Bromkörper bezogen) im molaren Verhältniss:

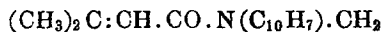
Na-Phenolat	Bromkörper	ccm Benzol	pCt. NaBr	
0.7 g (100-proc.)	1.925 g	58	87.0	} 86.6
0.7 » (» »)	1.925 »	58	86.2	
Na- α -naphtolat				
0.9819 g (100-proc.)	1.387 »	57	58.3	} 59.2
1.0787 » (» »)	2.073 »	62	60.0	
Na- β -naphtolat				
1.0 g (99.1-proc.)	1.922 »	58	75.5	} 75.5
1.0 » (» »)	1.922 »	58	75.5	

Es wurden ferner mit den 10-fachen Mengen Lösungsmittel 21 Stunden gekocht:

Na-Phenolat				
0.760 g (100-proc.)	2.090 g	Benzol	98.9	} 98.3
0.5894 » (» »)	1.6209 »		97.6	
0.494 » (» »)	1.3585 »	Toluol	96.3	
0.618 » (» »)	1.6944 »	Xylol	95.3	
Na- α -naphtolat				
1.1254 g (100-proc.)	2.162 g	Benzol	78.2	} 78.3
1.1390 » (» »)	2.189 »		78.7	
1.1274 » (» »)	2.166 »		78.1	
0.8357 » (99.2 »)	1.636 »	Toluol	93.0	
0.6984 » (100.6 »)	1.3241 »	Xylol	95.1	
Na- β -naphtolat				
0.9143 g (99.1-proc.)	1.752 g	Benzol	94.2	} 94.8
0.6382 » (» »)	1.2262 »	Xylol	95.0	
1.0 » (» »)	1.922 »	»	94.6	

	Bromkörper in	pCt.
a) 2.912 g Phenolat	8.008 g Toluol: 1.46 g Phenol	= 62
b) 5.2 » α -Naphtolat	9.99 » Xylol: 2.08 » α -Naphtol	= 46
c) 4.5 » β -Naphtolat	8.648 » Toluol: 2.27 » β -Naphtol	= 58

Das nach den hohen Spaltzahlen zu erwartende Di-dimethyl-acrylsäure-äthylendi- β -naphtyldiamin,



wurde aus allen drei Combinationen (a, b, c) leicht isolirt, indem die erhaltenen Rohproducte mit kaltem Aether behandelt und die hinterbleibenden, schwer löslichen Krystallpulver aus Alkohol krystallisirt wurden. Seideglänzende Nadeln, Schmp. 187°, sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Eisessig, löslich in heissem Methyl-

Aethyl-Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in heissem Ligroin und Aceton.

Zur Analyse bei 110° getrocknet:

a) 0.1429 g Sbst.: 0.4218 g CO₂, 0.0896 g H₂O. — b) 0.1025 g Sbst.: 0.3022 g CO₂, 0.0638 g H₂O. — 0.2106 g Sbst.: 10.9 ccm N (24°, 756 mm). — c) 0.2392 g Sbst.: 12.6 ccm N (26°, 756 mm).

C₃₂H₃₂O₂N₂. Ber. C 80.67, H 6.72, N 5.89.

Gef. » a) 80.50, b) 80.41, » a) 7.00, b) 6.96, » b) 5.77, c) 6.0.

Die Ausbeute bei der Phenolatumssetzung war die gewöhnliche: 2.7 g (ber. 2.6 g) Bromnatrium; 5.4 g Krystalle und Oel und 1.5 g Verlust. Reine Krystalle (Schmp. 187°) wurden 4.34 g isolirt, sodass der Verkettungskörper hier nicht zu suchen ist. Beim α -Naphtolat trat wie immer starke Verharzung ein, was die quantitative Aufarbeitung sehr erschwerte: 2.97 g (ber. 2.8 g) Natriumbromid; 4.34 g Aetherrückstand, woraus 2.2 g Krystalle, Schmp. 178°; 2.02 g Harz. Letzteres müsste den Dinaphtoxykörper enthalten. In ähnlichem Verhältniss hatte eine β -Naphtolatmenge von 3.572 g neben 2.4 g (ber. 2.4 g) Natriumbromid 2.32 g obiger Krystalle und 2.66 g Harz ergeben. Aus diesen schieden sich nach längerem Stehen nur 0.5 g Krystalle vom Schmp. 181—183° ab, der Rest muss also auch hier das normale Verkettungsproduct enthalten.

Bei der Bearbeitung der in den Abhandlungen LX—LXV beschriebenen Reactionen haben mich die HH. Dr. von Hedenström und Dr. Oechslen durch zahlreiche Controllbestimmungen auf das beste unterstützt, sodass ich ihnen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank sagen muss.

Riga, 25. November 1904.

725. Martin Freund: Verfahren zur Darstellung solcher Verbindungen, welche sich von den Pseudobasen durch Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Kohlenwasserstoffreste herleiten.

[Mittheilung aus dem Laborat. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M.]
(Eingeg. am 11. November 1904; mitgeth. in der Sitzung am 28. November von Hrn. L. Spiegel.)

Als »Pseudobasen« bezeichneten Hantzsch und Kalb¹⁾ Verbindungen, welche aus echten Ammoniumbasen entstehen, indem durch Wanderung der Hydroxylgruppe Isomerisirung erfolgt. Solche Pseudobasen bilden sich z. B. aus den Halogenalkylaten pyridin- und acri-

¹⁾ Diese Berichte 32, 3109 [1899].