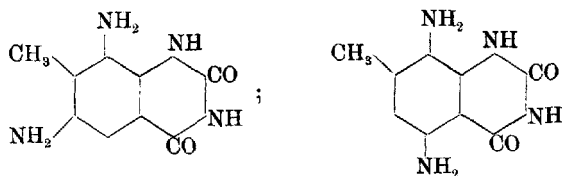


0,1719 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 29,2 Ccm. Stickstoff bei 13,5° und 735 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_4O_4$:	Gefunden:
Stickstoff	19,31	19,39 %.

Dieses Produkt konnte durch halbstündiges Kochenlassen mit verdünnter Salzsäure zum salzsauren Diamidomethyluramidobenzoyl verseift werden, ein Verhalten, welches die Natur des Körpers als Diacetylderivates bestätigt.

Auf Grund dieser Versuche erscheint mir eine der zwei folgenden Formeln



für das Diamidomethyluramidobenzoyl möglich.

Lemberg, April 1895.

Beitrag zur Frage der Analogie im Verhalten von Halogenalkylenen gegen Natrium und ähnlich wirkende Metalle einerseits und Mercaptide andererseits;

von

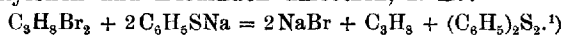
R. Otto und K. Mühle.

(Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Gelegentlich seiner Arbeiten auf dem Gebiete der Sulfone erkannte der Eine von uns eine bemerkenswerthe Analogie in dem Verhalten von Halogenalkylenen gegen Mercaptide und dem jener Verbindungen gegen Natrium wie ähnlich wirkende Metalle. In der betreffenden, „Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Aethylendiphenylsulfons und Aethylenditolylsulfons nebst Mittheilungen über das Verhalten von Mercaptiden gegen Halogenalkylene“ betitelten Abhandlung¹⁾ wurde

¹⁾ Dies. Journ. [2] 51, 286.

u. A. der Nachweis dafür erbracht, dass sich die Dihalogenadditionsprodukte aller Alkylene, die nicht mehr als 3 Atome Kohlenstoff enthalten, bei Behandlung mit Natriummercaptiden leicht in die entsprechenden Dithioäther verwandeln lassen, dass aber die Dihalogenverbindungen höherer Alkylene, also die vom Butylen an, sich mit den Mercaptiden unter Bildung von Alkylenen und Disulfiden umsetzen, z. B.:



Hiernach verhielten sich die Mercaptide anscheinend so gegen die Halogenverbindungen, wie sie sich gegen freies Natrium verhalten, das bekanntlich aus einer ganzen Anzahl der Halogenverbindungen nachgewiesener Maassen unter geeigneten Bedingungen Alkylen abspaltet. Um so auffallender musste es erscheinen, dass der Versuch, das Isobutylenbromid, welches ausnehmend leicht durch Natriummercaptide die beregte Zersetzung erfährt, ja sogar durch Bleiphenylmercaptid partiell unter Bildung von Isobutylen zerlegt wird, durch Natrium, selbst in Form von Amalgam angewandt, wie auch durch Magnesiumfeile unter Alkylenbildung zu spalten, ein rein negatives Ergebniss lieferte.

Es erschien uns nun nicht ohne Interesse zu sein, auch das Verhalten des Natriums u. s. w., soweit es noch nicht bekannt war, gegen diejenigen Halogenalkylene festzustellen, deren Verhalten gegen Mercaptide in der erwähnten Abhandlung besprochen worden ist, um Anhaltspunkte für die den in Rede stehenden Erscheinungen zu Grunde liegenden, wenn auch erst nach Beschaffung weiteren thatsächlichen Materials aufzustellenden Gesetzmässigkeiten zu gewinnen.

Dem entsprechend haben wir das Propylidenchlorid, Isobutylenbromid, Pseudobutylenbromid und Hexylenbromid auf ihr Verhalten gegen Natrium und andere Metalle einer Prüfung unterworfen.

Propylidenchlorid²⁾ wird beim Erwärmen mit metalli-

¹⁾ Wir nehmen hier an, dass auch das Chloracetol, $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$, (nicht $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, wie in Folge eines Druckfehlers in Zeile 10 des Absatzes 2 auf S. 312 der citirten Abhandlung in dies. Journ. steht) durch Natriumphenylmercaptid nur unter Bildung eines Thioäthers zerlegt wird, wie durch Bleiphenylmercaptid. Vergl. die betreffenden Auslassungen in jener Abhandlung.

²⁾ Nach Reboul (Ann. chim. [5] 14, 458) dargestellt.

ischem Natrium ähnlich dem Aethylidenchlorid (s. u.) in complicirter Weise zerlegt.

Isobutylenbromid wird, übereinstimmend mit den früheren Beobachtungen, von metallischem Natrium oder Natriumamalgam nur äusserst schwierig angegriffen; erst bei langem Kochen überziehen sich die Natriumscheibchen mit einer dünnen Schicht von Brommetall; durch Zinkstaub in Alkohol oder Essigsäure hingegen wird das Bromid sehr leicht unter stürmischer Entwicklung von Isobutylen zerlegt; beim Zusammenbringen des Bromids mit trockenem Zinkstaub endlich tritt unter starker Erwärmung offenbar eine weitergehende Zersetzung ein.

Pseudobutylenbromid wird ebenfalls von metallischem Natrium oder Natriumamalgam sehr schwierig angegriffen, reagirt aber mit Zinkstaub in Alkohol schon bei ganz schwachem Erwärmen unter stürmischer Entwicklung von Pseudobutylen.

Der Nachweis des in dem einen wie dem anderen Falle entstandenen Alkylens wurde in der Weise geführt, dass man die Gase zunächst einen aufrecht stehenden Liebig'schen Kühler passiren liess und dann in Brom unter Wasser leitete. Das Brom absorbirte dieselben, bez. ganz oder theilweise und die erhaltenen Oele erwiesen sich als Isobutylenbromid, bez. Pseudobutylenbromid.

β -Hexylenbromid reagirte mit metallischem Natrium beim gelinden Erwärmen, wie auch mit Zinkstaub in Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig unter Bildung von Hexylen, das an seinem Siedepunkte als solches erkannt wurde.

Bei den Versuchen mit metallischem Natrium wurde dieses mit Glas beschwert, um völliges Eintauchen in die Flüssigkeit und so Oxydation des Metalls zu verhüten.

In der nachstehenden Tabelle (S. 520) wollen wir nun das Verhalten der Halogenalkylene gegen Natrium und ähnlich wirkende Metalle, sowie gegen Natriummercaptide des bequemeren Vergleichs halber zusammenstellen, indem wir in diese auch eine Anzahl von verwandten Halogenalkylenen aufnehmen, die erst auf ihr Verhalten in der einen der in Rede stehenden Richtungen untersucht worden sind, um dadurch vielleicht Anregung zur Ausfüllung der Lücken zu geben.

Name des Halogenalkylens	Es bildet beim Behandeln mit Natrium und ähnlich wirkenden Metallen		
Methyljodid, CH_3J	Alkylen (Buttlerow, Ann. Chem. 120, 356; CH_3J mit Cu u. H_2O in Röhren bei 100°)	Thioäther, Otto, dies. Journ. [2] 51, 286.	
Aethylenbromid, $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$	Alkylen (Gladstone, Ber. 7, 364; $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ beim Kochen mit Cu-Zn-Element)	desgl.	desgl.
Aethylenbromid, CH_3CHBr_2	Complicirt zersetzt (Tollens, Ann. Chem. 137, 311; CH_3CHBr_2 mit Na bei 200°)	"	— ¹⁾
Propylenbromid, $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{Br}$	Alkylen (Linnemann, Ber. 10, 1111; $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$ mit gesättigtem Zn bei 100°)	"	Otto, dies. Journ. [2] 51, 286.
Propylenchlorid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBr}_2$	Complicirt zersetzt nach Art des Aethylenbromides	"	desgl.
Chloroacetyl, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	Alkylen (Friedel u. Ladenburg, Zeitschr. f. Chemie 1868, 48; Na bei 130°–150°)	"	"
Trimethylenbromid, $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	Alkylen (Freund, Ber. 20, Ref. 206; Gustavson, dies. Journ. [2] 36, 300; Zn und Alkohol.	"	"
Normalbutylenbromid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$	Alkylen (Beilstein, Handbuch, 3. Aufl. S. 174; Natrium)	—	—
Dibrombutan, $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	Alkylen (Demjanoff, Ber. 28, 21; Zinkstaub und Alkohol)	—	—
Dibrombutan, $\text{CH}_3\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	Complicirt zersetzt (Demjanoff, Ber. 28, 21; Zinkstaub und Alkohol)	—	—
Isobutylenbromid, $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_2\text{Br}$	kein Alkylen beim Erwärmen des Bromids mit Na oder Na_2Hg bis zum Sieden des Bromids	Alkylen, Otto, dies. Journ. [2] 51, 286.	
Pseudobutylenbromid, $\text{CH}_3(\text{CHBr})_2\text{CH}_3$	kein Alkylen beim Erwärmen d. Bromids mit Natrium oder Natriumamalgam bis zum Sieden des Bromids	desgl.	desgl.
Amylenchloride, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$	Alkylene (Buff, Ann. Chem. 148, 349, mit Na, Beginn der Entwicklung bei 65°) (Gladstone, Ber. 7, 365, Zink-Kupfer-Element)	Alkylene ²⁾	"
β -Hexylenbromid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CHBr})_2\text{CH}_3$	Alkylen (Na bei gelindem Erwärmen)	Alkylen	"

¹⁾ Die Verbindung $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{SO}_2\text{H})_2$ war wohl noch nicht aus Aethylenchlorid oder Aethylenbromid, sondern u. A. aus Acetaldehyd und Thiophenol dargestellt worden (Baumann u. Escalas, Ber. 19, 2814). Sie entsteht aber auch aus Aethylenchlorid und Natriumthioacetat, und zwar ganz glatt.

²⁾ Das zu den Versuchen benutzte Amylenbromid war ein Gemenge von vorwiegend $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ mit wenig $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ und wahrscheinlich auch $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$.

Soweit die vorliegenden Erfahrungen reichen, geben hiernach alle Halogenalkylene mit weniger als vier Atomen Kohlenstoff sowohl mit Natriummercaptiden als auch mit Natrium etc. Alkylene; nicht alle kohlenstoffreicheren Halogenalkylene aber, die mit Natriummercaptiden leicht unter Bildung von Alkylenen Zersetzung erleiden, werden durch freies Natrium, wie man a priori annehmen sollte, unter Alkylenbildung zerlegt. Es sind dieses das Isobutylenbromid und das Pseudobutylenbromid, aus welchen das Metall auffallender Weise kein Alkylen abspaltet. Nach Demjanoff (a. a. O.) liefern nicht nur das Dibrombutan von der Formel $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, sondern auch einige andere Bromüre, worin die beiden Bromatome durch mehr als ein Kohlenstoffatom von einander getrennt sind, wie Pentamethylenbromid, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ und Dibromhexan, $\text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, mit Zinkstaub in Alkohol wesentlich Reduktionsprodukte mit je 1 Atom Brom, nur kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen, anscheinend Gemische von gesättigten und solchen der Reihe C_nH_{2n} angehörnden Verbindungen. In Hinblick hierauf dürfte es doppelt interessant sein, das Verhalten jener Verbindungen auch gegen Mercaptide experimentell festzustellen.

Was endlich den Verlauf der Reaction zwischen den kohlenstoffreicheren Halogenalkylenen und Natriummercaptiden anbelangt, so könnte man geneigt sein anzunehmen, dass die Bildung der Disulfide und Alkylene auf die intermediäre Bildung unbeständiger Dithioäther, bei dem Isobutylenbromid z. B. der Verbindung $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CSC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SC}_6\text{H}_5$ zurückzuführen sei. Damit stände aber im Widerspruch, dass, wie unzweifelhaft dargethan wurde (vergl. die im Eingange dieser Abhandlung zuerst citirte Abhandlung), bei Einwirkung von Bleimercaptiden auf einige höhere Halogenalkylene (z. B. Isobutylenbromid) auch wesentliche Mengen von Thioäthern entstehen. Wären diese Thioäther absolut unbeständige Verbindungen, so könnten sie bei den in Rede stehenden Vorgängen sich nicht bilden. Die Annahme ihrer intermediären Bildung bei den anderen Vorgängen ist also auszuschliessen.
