

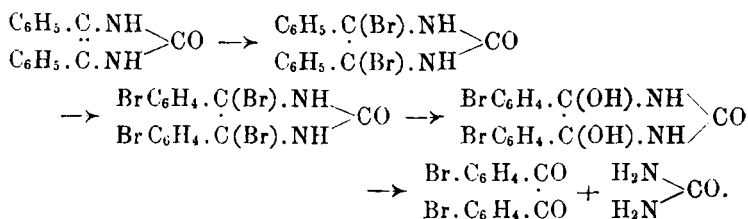
288. Heinrich Biltz: *p,p*-Dibrom-benzil.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. H. Edlefsen und  
Hrn. K. Seydel.)

(Eingegangen am 1. Juni 1910.)

Benzil und Benzoin lassen sich bekanntlich nicht direkt bromieren. Benzil wird in Eisessiglösung durch Brom weder beim Kochen noch bei tagelangem Stehenlassen bei Zimmertemperatur verändert; Benzoin wird unter den gleichen Bedingungen zu Benzil oxydiert. Bromierungsprodukte des Benzils waren deshalb bis vor kurzem unbekannt.

Vor zwei Jahren konnte ich nun zeigen, daß Diphenylglyoxalon unter geeigneten Bedingungen leicht in *p,p*-Dibrom-benzil übergeführt werden kann<sup>1)</sup>. Da Diphenylglyoxalon sich bequem aus Benzoin und Harnstoff bereiten<sup>2)</sup> läßt, ist *p,p*-Dibrombenzil jetzt ein leicht zugänglicher Stoff. Seine Bildung beruht auf folgenden Umsetzungen<sup>3)</sup>:



Der bei der letzten Spaltungsreaktion frei werdende Harnstoff setzt sich zum größten Teil mit Bisbromphenylglyoxalon-4.5-dibromid zu Bisbromphenyl-acetylendiurein um. Zahlreiche Versuche, diese Nebenreaktion zu vermeiden, führten nicht zum Ziele. Die Ausbeute an Dibrombenzil ist deshalb nicht quantitativ. Immerhin werden aus 25 g Benzoin 20–22 g Diphenylglyoxalon und daraus etwa 25 g Dibrombenzil erhalten.

Im Folgenden seien einige Derivate des Dibrombenzils beschrieben. Über seine Oxydation zu *p*-Brombenzoesäure ist schon berichtet<sup>4)</sup>. Dibrombenzilsäure, Dibrombenzhydrol und Bisbromphenylelessigsäure sind in Gemeinschaft mit Hrn. K. Seydel, die übrigen Stoffe in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. H. Edlefsen bearbeitet worden.

<sup>1)</sup> H. Biltz, diese Berichte **41**, 1761 [1908].

<sup>2)</sup> H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 173, Anm. [1909].

<sup>3)</sup> H. Biltz, diese Berichte **41**, 1754, 1761 [1908]; Ann. d. Chem. **368**, 262 [1909].

<sup>4)</sup> H. Biltz, diese Berichte **41**, 1763 [1908].

*p,p*-Dibrom-benzil-monoxim.

Lösungen von 1 g Dibrombenzil in 50 ccm Eisessig und von 1 g Hydroxylammoniumchlorid und 0.5 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser wurden gemischt und  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht. Dabei entfärbte sich die anfangs gelblich-grüne Lösung völlig. Mit Wasser kam quantitativ eine weiße Fällung, die aus Eisessig oder Alkohol zu feinen, farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln umkrystallisiert werden konnte. Schmp. 159—160°.

0.1370 g Sbst.: 4.3 ccm N (13°, 765 mm).

$C_{14}H_9O_2NBr_2$ . Ber. N 3.7. Gef. N 3.7.

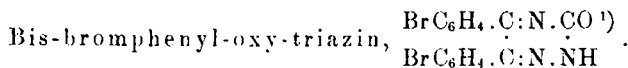
*p,p*-Dibrom-benzil-phenylhydrazon.

Eine kochende Lösung von 1 g Dibrombenzil in 50 ccm Eisessig wurde nach und nach mit 1 g Phenylhydrazin (über 3 Mol.) versetzt. Nach zehn Minuten wurde die stark rot gewordene Lösung mit wenig Wasser versetzt und erkalten gelassen. Es krystallisierten schöne, sattgelbe Prismen, die sich leicht aus Essigester umkrystallisieren ließen. Ausbeute 1.3 g. Schmp. 189°. Der Stoff war in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich.

0.1800 g Sbst.: 9.7 ccm N (11°, 739 mm).

$C_{20}H_{14}ON_2Br_2$ . Ber. N 6.1. Gef. N 6.2.

Ein Osazon entstand eben so wenig als ein Dioxim. Auch durch Erhitzen von 1 g Dibrombenzil, 2 g Phenylhydrazin und 25 g Alkohol auf 170° wurde nur das Phenylhydrazon erhalten.



Ein kochendes Gemisch von 5 g Dibrombenzil und 75 ccm Eisessig wurde nach und nach mit einer Lösung von 3 g salzsaurem Semicarbazid in 25 ccm Wasser versetzt; es wurde weiter gekocht,

<sup>1)</sup> J. Thiele und O. Stange, Ann. d. Chem. **283**, 6 [1895]; H. Biltz, Ann. d. Chem. **339**, 243 [1905]. Für Diphenyloxytriazin kommen 2 Formeln in Betracht:



Ich möchte mich jetzt für die zweite entscheiden, die sämtliche Umsetzungen des Stoffes erklärt. Die Alkylverbindungen enthalten nachgewiesenermaßen Alkyl am Stickstoff, die Acetylverbindung des Acetyl wahrscheinlich ebenfalls. Die leichte Verseifbarkeit der letzteren widerspricht dieser Auffassung nicht, da auch sonst Acetyl vom Stickstoff leicht abgespalten werden kann, z. B. aus der Acetylverbindung des Bisbromphenylhydantoins (diese Berichte **41**, 1388 [1908]). Auch die Salze enthalten jedenfalls das Metall am Stickstoff, der durch die Nachbarschaft von Carbonyl und einer Doppelbindung, sogar einer konjugierten Doppelbindung, sehr stark acidifiziert ist;

bis alles in Lösung gegangen war. Dann wurde auf etwa 30 ccm eingedampft. Beim Erkalten krystallisierte das schwach gelbliche Umsetzungsprodukt aus. Zur Reinigung wurde es in *n*-Natronlauge aufgenommen und nach Filtration der Lösung mit Salzsäure wieder gefällt. Aus Eisessig kamen farblose Nadeln in fast quantitativer Ausbeute. Schmp. 253°. Es war in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton leicht, in Essigester wenig und kaum in Ligroin löslich.

0.1900 g Sbst.: 0.3081 g CO<sub>2</sub>, 0.0418 g H<sub>2</sub>O. — 0.2119 g Sbst.: 18.2 ccm N (11°, 767 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 44.2, H 2.2, N 10.3.

Gef. » 44.2, » 2.5, » 10.3.

Von Dibrombenzil war weder ein Semicarbazon noch ein Disemicarbazon<sup>1)</sup> zu erhalten.

Natriumsalz. Aus warm bereiteter Lösung von Bisbromphenyloxytriazin in verdünnter Natronlauge krystallisierte ein Mononatriumsalz in hellgelben, zu Büscheln vereinigten Prismen; es konnte aus Alkohol oder Wasser umkrystallisiert werden.

0.2198 g Sbst.: 0.0361 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>Na. Ber. Na 5.4. Gef. Na 5.3.

Acetylverbindung des Bisbromphenyl-oxy-triazins,

BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C:N.CO

BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C:N.N.CO.CH<sub>3</sub>

Eine Lösung von 1 g Bisbromphenyloxytriazin in 15 ccm Essigsäureanhydrid wurde ½ Stunde gekocht und dann auf ein kleines Volumen eingengt. Beim Erkalten und Stehen im Vakuumexsiccator kamen langsam Krystalle, die durch Waschen mit Essigester entfärbt werden konnten. Durch Krystallisation aus wenig Essigsäureanhydrid wurden sechsseitige, farblose Täfelchen erhalten. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 282°.

0.2672 g Sbst.: 21.4 ccm N (13°, 752 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. N 9.4. Gef. N 9.3.

Die Acetylverbindung ist sehr empfindlich selbst gegen Spuren von Wasser und Alkohol; unter Hydrolyse bzw. Alkoholyse wird Bisbromphenyloxytriazin zurückgebildet (vergl. S. 1816 Anm.).

ebenso wie in der Harnsäure das Stickstoffatom in Stellung 3 durch das benachbarte Carbonyl und die konjugierte Doppelbindung sehr stark acidifiziert ist, und zwar stärker als Stickstoffatom 1. So erklärt sich, daß beim Methylieren von harnsaurem Natrium die 3-Methylharnsäure entsteht. Des weiteren erklärt sich hieraus, daß Harnsäure und ebenso Diphenyloxytriazin mit Alkalimetallcarbonaten die entsprechenden Alkalisalze unter Freiwerden von Kohlensäure bilden.

<sup>1)</sup> Über die entsprechenden Derivate des Benzils vgl. H. Biltz, diese Berichte **35**, 344 [1902]; Ann. d. Chem. **339**, 250, 256 [1905].

*p,p*-Dibrom-benzilsäure,  $(\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ .

Dibrombenzil in Dibrombenzilsäure überzuführen, glückte uns zuerst nicht, weil wir in üblicher Weise die mit Alkalimetallhydroxyd versetzte alkoholische Lösung erwärmten. Wir hatten keinen Grund, an der Brauchbarkeit dieser Methode zu zweifeln, weil sich nach ihr Dichlorbenzilsäure<sup>1)</sup> hatte herstellen lassen. Aber alle Bemühungen waren vergeblich. Spätere Versuche zeigten, daß nicht erwärmt werden darf.

Eine Lösung von 3 g Natrium in 75 ccm Alkohol wurde mit 5 g Dibrombenzil bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis — nach etwa 2 Tagen — alles gelöst war. Nun wurde mit Wasser auf das 10- bis 20-fache verdünnt und mit Salzsäure gefällt. Zusatz von etwas Natriumacetat beförderte die Abscheidung des Stoffes. Nach einigen Stunden hatte sich ein hellbräunliches Öl abgesetzt; es wurde in 150 ccm Natriumcarbonatlösung aufgenommen; die Lösung wurde filtriert, zur Entfernung von Verunreinigungen einige Male ausgeäthert, nochmals filtriert und angesäuert. Die jetzt fast farblose Fällung wurde nach einiger Zeit halbfest. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuumexsiccator wurde sie mit 20 ccm Chloroform schwach erwärmt, wobei fast alles in Lösung ging. Das Filtrat wurde etwas eingeeengt und durch vorsichtigen Ligroin-Zusatz zur Krystallisation gebracht. Es kamen Rosetten von Nadelchen oder Prismen mit einer oder zwei schrägen Endflächen. Ausbeute etwa 3 g. Schmp. 108—110°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin.

0.2139 g Sbst.: 0.3409 g  $\text{CO}_2$ , 0.0536 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2124 g Sbst.: 0.2074 g AgBr. — 0.1596 g Sbst.: 0.1556 g AgBr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Br}_2$ . Ber. C 43.5, H 2.6, Br 41.4.

Gef. » 43.5, » 2.8, » 41.6, 41.5.

Überführung von Dibrom-benzilsäure in 5.5-Bis-bromphenyl-hydantoin. Beim Verschmelzen von 1 g Dibrombenzilsäure und 0.3 g Harnstoff im Ölbad bei etwa 220° entstand eine klare Schmelze. Sie wurde gepulvert und unter Verreiben mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, wobei eine beträchtliche Menge eines sich erst bei 360° zersetzenden Stoffes ungelöst blieb. Das Filtrat gab beim Ansäuern mit Kohlendioxyd eine weiße Fällung, die beim Krystallisieren aus Alkohol die typischen Rhomboeder des 5.5-Bis-bromphenylhydantoin gab. Ausbeute 0.3 g. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 308°.

Auch beim Kochen ihrer Lösung in Eisessig gaben Dibrombenzilsäure und Harnstoff eine kleine Menge Bisbromphenylhydantoin.

<sup>1)</sup> P. J. Montagne, Rec. trav. chim. **21**, 6—29 [1902].

*p,p*-Dibrom-benzhydrol,  $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{CH.OH}$ .

Dibrombenzilsäure spaltete beim Erhitzen auf höhere Temperatur Kohlendioxyd ab und ging in Dibrombenzhydrol über. 2 g wurden 3—4 Stunden im Ölbad auf etwa  $180^\circ$  erhitzt. Die tiefrote, alkoholische Lösung der Schmelze ließ sich durch mehrfaches Kochen mit Tierkohle entfärben. Aus dem stark eingeeengten Filtrate krystallisierten 0.5 g flache, farblose, glänzende Täfelchen, die nach erneuter Krystallisation rein waren. Schmp.  $174\text{--}175^\circ$ . Der Stoff löste sich in kochendem Alkohol mit der Löslichkeit etwa 1.7. In Benzol, Chloroform, Essigester löste er sich leicht, in Eisessig schwer und kaum in Ligroin.

0.1920 g Sbst.: 0.3208 g  $\text{CO}_2$ , 0.0436 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1905 g Sbst.: 0.3188 g  $\text{CO}_2$ , 0.0439 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1522 g Sbst.: 0.1676 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OBr}_2$ . Ber. C 45.6, H 2.9, Br 46.8.  
Gef. » 45.6, 45.6, » 2.5, 2.6, » 46.9.

*p,p*-Bisbromphenyl-essigsäure,  $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{CH.COOH}$ .

Dibrombenzilsäure konnte ebenso wie Benzilsäure mit Jodwasserstoff reduziert werden. Eine Lösung von 3 g Dibrombenzilsäure und 1 g konz. Jodwasserstofflösung in 15 g Eisessig wurde mit 1 g rotem Phosphor eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Das Filtrat wurde mit Wasser gefällt und die Fällung aus Alkohol krystallisiert. Es kamen Nadelchen; aus dem Filtrate krystallisierte auf Wasserzusatz der Rest. Ausbeute 2.7 g, Schmp.  $187\text{--}188^\circ$ .

0.2036 g Sbst.: 0.3382 g  $\text{CO}_2$ , 0.0529 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1630 g Sbst.: 0.1674 g AgBr. — 0.1904 g Sbst.: 0.1956 g AgBr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$ . Ber. C 45.4, H 2.7, Br 43.2.  
Gef. » 45.3, » 2.9, » 43.7, 43.7.

Bisbromphenylessigsäure löst sich leicht in Alkohol, Eisessig und Äther, schwer in Wasser.

Dibrom-desoxybenzoin,  $\text{BrC}_6\text{H}_4.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{Br}$ .

Zu einer kochenden Mischung von 3 g Dibrombenzil und 100 g Eisessig wurden 2 g Zinkstaub gegeben. Bald löste sich alles Dibrombenzil, und die Lösung entfärbte sich. Nach Zugabe von 5 ccm Wasser wurde 10 Minuten weiter gekocht und dann filtriert. Die mit Wasser erhaltene farblose Fällung wurde zur Umsetzung eines in ihr meist enthaltenen Restes Dibrombenzil noch einmal ebenso behandelt. Jetzt kamen aus Alkohol einheitliche, farblose, lange, spröde Krystallnadeln Ausbeute etwa 2.5 g. Schmp.  $141\text{--}142^\circ$  (k. Th.).

Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig, Essigsäureäthylester, Aceton, Chloroform und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Äther.

0.2650 g Sbst.: 0.4591 g  $\text{CO}_2$ , 0.0794 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3288 g Sbst.: 0.5681 g  $\text{CO}_2$ , 0.0970 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1410 g Sbst.: 0.1482 g AgBr. — 0.2040 g Sbst.: 0.2154 AgBr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OBr}_2$ . Ber. C 47.5, H 2.8, Br 45.2.

Gef. » 47.2, 47.1, » 3.4, 3.3, » 44.7, 44.9.

Dibromdesoxybenzoin ließ sich weder in ein Oxim, noch ein Phenylhydrazon, noch ein Semicarbazon überführen, auch gab es keine Acetylverbindung.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

## 284. A. v. Korczyński: Über Addition von Chlorwasserstoff bei tiefer Temperatur an substituierte Aniline.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1910.)

In einer vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup> wurde auf Grund bekannter Beobachtungen, daß manche Amine und Amidosäuren sogar bei ca. 100° beständige Polyhydrohalogenide liefern, die Frage aufgeworfen, ob man in derartigen Verbindungen mehrwertigen Stickstoff annehmen

oder sie etwa folgendermaßen deuten soll:  $\begin{matrix} \text{R.NH}_2 \\ \vdots \\ [\text{HCl}]_n \end{matrix}$ , wobei Chlorwasserstoff polymer vorliegen würde.

Einige Zeit darauf versuchten Kaufler und Kunz<sup>2)</sup> die Frage nach der Konstitution jener Additionsverbindungen zu lösen. Die Momente, welche auch uns zwangen, einen Komplex  $[\text{HCl}]_n$  in Erwägung zu ziehen, sprechen nach Kaufler und Kunz entschieden für die Formel  $\text{R}_3\text{N} \dots [\text{HCl}]_n$ . Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Formel erblicken die genannten Forscher darin, daß *p*-Nitrosodimethylanilin, eine grüne Base, sowohl in Form des normalen Hydrochlorids wie des Dihydrochlorids gelb ist; wäre bei der Bildung der letzteren Additionsverbindung ein nochmaliger Valenzwechsel eingetreten, so wäre ein zweiter Farbumschlag zu erwarten.

Die aus der Beständigkeit der Hydrohalogenide abgeleitete Annahme von Kaufler und Kunz, daß im zweiten Komplex der Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 4379 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 385, 2482 [1909].