

Mittheilungen.

481. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Acidoxylderivate des Aethylen-diphenyl- und ditolyldiamins.

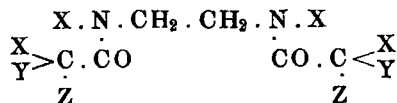
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 3. November.)

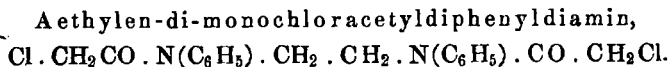
Gelegentlich der Studien über die aromatischen Piperazine haben wir mehrere Klassen von Verbindungen genauer studirt, welche Stickstoffatome mit drei verschiedenen Radikalen verbunden enthielten. Hierbei waren, insofern asymmetrische Kohlenstoffatome ausgeschlossen waren, keine Isomeriefälle beobachtet worden. Ohne Rücksicht auf eine specielle Hypothese schien es indess nach den beim Kohlenstoff gemachten Erfahrungen geboten, jene Fälle etwas genauer ins Auge zu fassen, in welchen zwei sog. asymmetrische Stickstoffatome durch symmetrische Radicale mit einander verbunden sind und weiterhin die Kombinationen von asymmetrischen Kohlenstoffatomen mit asymmetrischen Stickstoffatomen zu vervollständigen. Die in den folgenden Blättern beschriebenen Verbindungen sind Repräsentanten der eben skizzirten Typen. Das Aethylendiphenyldiamin



und seine Homologen schmelzen verhältnissmässig niedrig, so dass die vielleicht existenzfähigen niedriger schmelzenden isomeren Modificationen der Auffindung entgehen konnten. Wir führten daher für die Imidwasserstoffe Säurereste ein, wodurch die Schmelzpunkte wesentlich erhöht wurden. Unserer Erwartung gemäss begegneten wir bei diesen Derivaten keiner Stereoisomerie. Die Säurebromide wirken auf die genannten secundären Basen schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ein. Es war dadurch Gelegenheit geboten, die Frage zu beantworten, ob die Kombination zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome, die ja in zahlreichen Fällen Stereoisomerie hervorrief, hierzu auch bei niedriger Temperatur fähig ist. Wie das Studium der nach der Formel:



zusammengesetzten Verbindungen ergab, ist dies hier nicht der Fall.



Hr. Tschikste stellte zunächst fest, dass sowohl bei der Einwirkung von einer als zwei Molekeln Chloracetylchlorid auf Aethylen-

diphenyldiamin dieselben Körper entstehen. Die Reaction wuri den ätherischer Lösung durchgeführt unter guter Kühlung des betreffenden Gefässes. Es entstand ein käsiger Niederschlag, der mit Aether gewaschen wurde. Derselbe schmolz zwischen 146 und 205° unter Zersetzung und war in heissem 96prozentigen Alkohol löslich. Aus der Lösung schieden sich Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 153—154° schmolzen. Dabei blieben Antheile zurück, die auch in heissem Benzol schwer löslich waren, zwischen 220—230° schmolzen und vermuthlich das Chlorhydrat der Ausgangsbasis darstellten. Der bei 153—154° schmelzende Körper krystallisirt in gut ausgebildeten, farblosen, derben, schräg abgeschnittenen Säulen, und ist löslich in kaltem Eisessig und Anilin, in heissem Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer löslich in den zuletzt genannten Mitteln in der Kälte, ebenso in heissem Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Nahezu unlöslich erscheint derselbe in Wasser, Aether und Mineralsäuren.

Die Analyse ergab die für die Formel berechneten Werthe:

Ber. für $C_{18}H_{18}N_2Cl_2O_2$	Gefunden	
C 59.1	59.2	58.9 pCt. (nach Carius).
H 4.9	5.1	5.1 »
N 7.7	7.8	7.8 »
Cl 19.4	19.3	19.3 »

Aethylen-di-monobromacetyldiphenyldiamin.

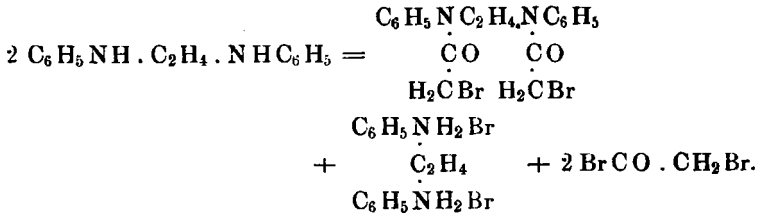
Hr. Dochmann liess Aethylendiphenyldiamin, in absolutem Aether gelöst, mit Bromacetyl bromid (2 Mol. auf 1 Mol. Base) reagieren. Die freiwillig eintretende Wärmeentwicklung brachte den Aether zum Sieden. Aus dem Aether hatten sich nach dem Abfiltriren Krystalle abgesetzt, die aus Benzol umkrystallisirt, grosse, gut ausgebildete Prismen (anscheinend rhombisch) darstellten, welche bei 136° schmolzen. Dieselben waren in kaltem Alkohol und Aether, in kaltem und heissem Ligroin schwer, in heissem Alkohol und Aether, ferner in Benzol, Aceton und Chloroform leicht löslich.

Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_2Br_2$	Gefunden
Br 35.2	35.8 pCt.

Aus den ätherischen Mutterlaugen krystallisirten bis jetzt nur Antheile aus, die dieselben Krystallformen und denselben Schmelzpunkt wie das beschriebene Product besaßen.

Der in Aether unlösliche Theil der Reactionsmasse bestand aus dem bromwasserstoffsäuren Salz des Aethylendiphenyldiamins, welches letzteres daraus durch Ammoniak wieder abgeschieden wurde. Das Salz war nach Aussehen, Schmelzpunkt und den Löslichkeitsverhältnissen identisch mit dem im Folgenden beschriebenen neutralen Brom-

hydrat. Bromwasserstoff war bei der Reaction nicht frei geworden, so dass dieselbe als im Sinne der folgenden Gleichung vollzogen gedacht werden muss:



Aethylen-di-monobrompropionyl-diphenyldiamin.

Hr. Stawitzky löste 2 g Aethylendiphenyldiamin in Benzol und gab dazu unter Umrühren die berechnete Menge Brompropionylbromid (gleiche Molekeln). Die Reaction trat sofort ein; der Inhalt des Kolbens erwärmte sich von selbst, sodass bei der Wiederholung mit grösseren Mengen abgekühlt wurde. Gleichzeitig schied sich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Sein Schmelzpunkt lag bei 242°. Derselbe wurde so lange mit Benzol ausgekocht, bis dasselbe nichts mehr löste, alle Filtrate wurden vereinigt und ergaben beim Abkühlen, bezw. Verdunsten einen zweiten Körper, dessen Schmelzpunkt bei 184° lag. Der hochschmelzende, schwer lösliche Körper wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Er schmolz schliesslich zwischen 248 und 250°. Der Analyse nach lag das neutrale Bromwasserstoffsalt des Aethylendiphenyldiamins vor:

Ber. für C ₁₄ H ₁₈ N ₂ Br ₂		Gefunden	
C	45.9	45.6	— pCt. (nach Carius)
H	4.8	5.2	— »
N	7.5	7.7	7.5 »
Br	42.7	42.4	42.7 »

Dieses Salz krystallisirt in breiten farblosen Tafeln und wird von den üblichen Lösungsmitteln ausser von Alkohol fast garnicht aufgenommen.

Der in Benzol lösliche Antheil der Reaktionsmasse wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, behielt hierbei aber den Schmelzpunkt 184°, so dass die Anwesenheit einer niedriger schmelzenden isomeren Verbindung nicht sehr wahrscheinlich ist. Der Analyse nach war der Rest der Brompropionsäure zweimal eingetreten.

Ber. für C ₂₀ H ₂₂ N ₂ Br ₂ O ₂		Gefunden	
C	49.8	50.3	— pCt. (nach Carius)
H	4.6	5.0	— »
N	5.8	5.9	6.0 »
Br	33.2	33.0	32.9 »

Was die Eigenschaften des Aethylendimonobrompropionyl-diphenyl-diamins betrifft, so krystallisirt dasselbe in schmalen Tafeln von mattem Aussehen und wird von Aceton, Benzol, Chloroform und heissem Alkohol leicht aufgenommen. In Aether ist es nur wenig löslich, während Alkohol in der Kälte, sowie Schwefelkohlenstoff den Körper fast gar nicht lösen.

Aethylen-di- α -monobromnormalbutyryldiphenyldiamin.

Hr. Dochmann führte die Reaction in analoger Weise, wie die soeben beschriebene aus. Als Lösungsmittel diente Benzol. Das Säurebromid wurde auch hier im Ueberschuss angewendet, um die Bildung von monoacylirtem Product zu vermeiden. Der ausgeschiedene Theil der Reactionsmasse stellte auch hier das Bromhydrat der Base dar. Aus dem Filtrat wurde das Benzol abdestillirt, das nicht in Reaction getretene Säurebromid wurde durch Sodalösung entfernt und die hinterbliebene pulverige Masse aus Lignoïn umkrystallisirt.

Dabei wurden grössere nadelartige und feinere warzenförmige Krystalle erhalten. Dieselben zwei Arten traten auch auf, als gleiche Molekeln der Ingredienzien in Reaction gebracht wurden. Durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol gelang es, den einen Körper in Form von durchscheinenden Tafeln, die den Schmelzpunkt 98° besaßen, zu isoliren. Er stellt die erwartete Verbindung dar.

Ber. für $C_{22}H_{26}N_2Br_2O_2$		Gefunden	
C	51.8	52.7 ¹⁾	— pCt.
H	5.1	5.2	— »
Br	31.4	—	31.2 »

Die Substanz ist in Wasser sowohl in der Kälte als in der Hitze schwer löslich, ebenso in Lignoïn, etwas leichter löslich in kaltem, noch leichter in heissem Alkohol, ferner in Aether, Benzol, heissem Lignoïn, Chloroform und Aceton.

Die daneben aufgefundenen Krystalle zeigten fast dieselbe Löslichkeit, so dass es nicht gelang, zumal ihre Menge sehr klein war, sie bis zum constanten Schmelzpunkt zu bringen. Die Brombestimmungen deuten jedoch darauf hin, dass in dem Nebenproduct kein Isomeres, sondern vermuthlich eine Verunreinigung durch das Monobrombutyrylproduct vorlag:

Berechnet	Gefunden		Berechnet
für $C_{22}H_{26}N_2Br_2O_2$	Schmp. 99—105	Schmp. 109—118	für $C_{18}H_{24}N_2O$
Br	31.4	30.0	22.2 pCt.

¹⁾ Bei diesen stark bromhaltigen Stickstoffverbindungen wurde somit der Kohlenstoffgehalt zu hoch gefunden.

Aethylen-di- α -monobromisobutyryldiphenyldiamin,
 $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$

Die analog mit α -Bromisobuttersäurebromid in Benzollösung durchgeführte Reaction führte zu dem erwarteten Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 143° besass und aus weissen undeutlichen, verwittert aussehenden Krystallen bestand, die in Ligroin und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich, ferner auch in Aether, Benzol, Chloroform und Aceton leicht löslich waren.

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Br}_2\text{O}_2$	Gefunden
Br 31.4	30.6 pCt.

Aethylendiacetyldi-*o*-tolyldiamin,
 $\text{C}_7\text{H}_7\text{N} \cdot (\text{COCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{COCH}_3)\text{C}_7\text{H}_7$

Hr. Kahn fand, dass beim Vermischen von Aethylen-*o*-ditolyldiamin (1 Mol.) mit Essigsäureanhydrid (3 Mol.) schon in der Kälte eine Reaction eintrat, wobei sich die Masse fast bis zum Sieden erhitzt. Durch geringe Wärmezufuhr wurde Alles in Lösung gebracht und hierauf in heisses Wasser gegossen. Beim Erkalten schied sich namentlich beim Reiben mit dem Glasstab ein krystallinisches weisses Pulver ab, welches aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt rein war. Die Ausbeute war der von der Theorie geforderten Menge entsprechend. Es lag aber keine Isomerie vor.

Die Substanz schmilzt zwischen 152 — 153° , ist in Aether in der Hitze, in Chloroform, Aceton und Eisessig schon in der Kälte löslich, dagegen in Wasser und in Ligroin unlöslich. Es krystallisirt in farblosen Säulen.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C 74.1	74.2 74.2 pCt.
H 7.4	7.8 7.4 »
N 8.6	8.3 8.4 »

Bei verschiedenen Versuchen wurde die Menge Essigsäureanhydrid verringert, dabei entstand jedoch immer derselbe Körper, so dass die Bildung des Monoacetylproductes auf diesem Wege nicht erreichbar erscheint.

Aethylendimonobromacetyldi-*o*-tolyldiamin,
 $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_7\text{H}_7) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_7\text{H}_7) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$

Hr. Schewelew führte die folgenden Versuche durch. Aethylen-ditolyldiamin wurde in absolutem Aether gelöst und dazu tropfenweise die berechnete Menge Bromacetylbromid (Sdp. 148 — 150°) gebracht. Die Masse erwärmte sich von selbst bis zum Sieden des Aethers.

Nachdem unter Kühlung alles Säurebromid eingegossen war, wurde von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt.

Der Niederschlag, der weiter mit Benzol ausgekocht wurde, schmolz schliesslich bei 220—222° und stellt das bromwasserstoffsaure Salz der Ausgangsbasis dar. Bei der Analyse wurden Werthe erhalten, die darauf deuteten, dass das neutrale Salz in geringer Menge dissociirt war. Aus dem ätherischen und dem Benzolfiltrat setzten sich Krystalle ab, deren Menge 11 g aus 10 g Aethylenbase betrug. Die Ausbeute war darnach der Theorie entsprechend.

Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurden farblose, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 205° erhalten, die in kaltem und heissem Ligroin, Aether und kaltem Eisessig schwer, in Benzol, Chloroform, Alkohol, heissem Aceton und Eisessig leicht löslich waren.

Ber. für $C_{20}H_{22}N_2Br_2O_2$	Gefunden
N 5.8	6.3 pCt.
Br 33.2	33.4 » (nach Kekulé).

Aethylendimonobrompropionyl-di-o-tolyldiamin.

Die Einwirkung wurde in derselben Weise wie zuvor durchgeführt, jedoch, auf 1 Molekel Base 2 Molekeln des Säurebromides in Anwendung gebracht. Es schied sich eine weisse klebrige Masse aus, die mehrmals mit Benzol ausgekocht wurde. Sowohl die beim längeren Stehen der Lösung in der Kälte, als beim Eindampfen der Mutterlauge ausgeschiedenen Krystalle hatten ein weites Schmelzpunktsintervall (139—180°). Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Aether gelang es, den darin schwerer löslichen Antheil rein zu erhalten. Die Krystalle schmolzen bei 181° und stellten den erwarteten Körper dar.

Ber. für $C_{22}H_{26}N_2Br_2O_2$	Gefunden
Br 31.4	31.6 31.2 pCt. (nach Kekulé).

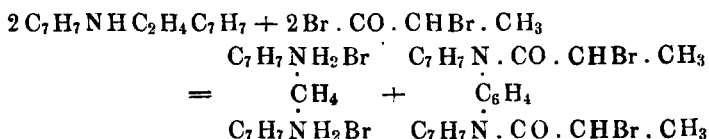
Die Substanz krystallisirt in schiefwinkligen Prismen. In Wasser und kaltem Aether ist dieselbe kaum löslich, in kaltem absolutem Alkohol sowie in heissem Aether leicht löslich, schwer löslich ferner in Ligroin, leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig. Der bei der Reaction erhaltene, in Benzol unlösliche Antheil war das Bromhydrat des Aethylen-o-ditolyldiamins, welches zwischen 220 bis 222° schmolz und der Analyse nach hauptsächlich das neutrale Bromhydrat darstellte, welches in heissem Alkohol löslich, in Chloroform und Aceton auch in der Hitze unlöslich war.

Berechnet für	Gefunden
$C_{16}H_{20}N_2, 2HBr$	$C_{16}H_{20}N_2, HBr$
Br 39.8	25.7 37.2 36.7 { (von einer zweiten Darstellung)

Um zu ersehen, ob eine zweite Verbindung in nennenswerther Menge entstanden war, wurden noch zwei Versuche möglichst quantitativ durchgeführt:

1) 7.25 g Aethylenditolyldiamin in 25 ccm Benzol gelöst und mit 6.5 g Brompropionsäurebromid versetzt, gaben 6.3 g in Benzol unlösliches Salz und 7.7 g in Benzol lösliches Acidoxyproduct. Die 6.3 g wiederholt mit Benzol ausgekocht gaben nur 0.5 g eines in heissem Benzol löslichen Körpers, der aber nach dem Umkrystallisiren bei 222° schmolz und nichts anderes als das Bromwasserstoffsalt war.

Die 7.7 g Acidoxyproduct wurden in Alkohol gelöst und theils beim Erkalten der heissen Lösung (3.8 g), theils beim Verdunsten (1.3 g); theils durch Fractioniren durch Fällung mit Wasser (a: 1.6; b: 1 g) in vier Antheile zerlegt, die aber alle einen sehr nahe liegenden Schmelzpunkt besitzen: 176°, 178°, 179°, 181°. Die Gleichung, nach welcher der Process sich abgespielt hat, lässt auf die in Arbeit genommenen Mengen folgende Ausbeute erwarten:



Theorie: Salz 6.03 g; Acidoxyproduct: 7.7 g.

Erhalten: » 6.0 g; » 7.7 g.

2) In grösserer Verdünnung: 7.25 g Base in 50 ccm Benzol, 6.5 g Säurebromid in ebenso viel gelöst, ergaben in derselben Weise wie zuvor aufgearbeitet, dieselben Producte in demselben Mengenverhältniss.

Würde sich hier also eine geometrisch isomere Verbindung gebildet haben, so hätte sie der Auffindung kaum entgehen können.

Aethylen-Di- α -monobromnormalbutyryldi-*o*-tolyldiamin.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 1 Mol. der Base in Benzol gelöst, und allmählich die 2 Mol. entsprechende Menge Brombuttersäurebromid zugegeben. Der Niederschlag wurde nach dem Abfiltriren mit Benzol ausgekocht und aus der Lösung sowohl beim Stehenlassen als durch weiteres Eindampfen ein bei 190° schmelzender farbloser Körper isolirt. Der in heissem Benzol unlösliche Theil erwies sich als das bromwasserstoffsäure Salz der Base.

Der aus Benzol umkrystallisirte Körper enthielt Krystallbenzol.

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Br}_2\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$		Gefunden	
C	58.4	58.3	— pCt.
H	5.8	5.6	— »
N	4.5	5.1	5.2 »
Br	26.0	—	26.2 »

Die Substanz stellt eine undeutlich krystallinische Masse dar, welche in Aether, Ligroïn schwer, in kaltem Alkohol, Aceton wenig, in heissem Alkohol, Aceton, in Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich ist.

Das Krystallbenzol konnte beim Erwärmen des Körpers auf 100° durch den Geruch und die Brennbarkeit nachgewiesen werden. Die Brombestimmung in dem bei 100° zu constantem Gewicht getrockneten Körper ergab die für die Formel berechnete Zahl.

Berechnet für $C_{24}H_{30}N_2Br_2O_2$	Gefunden
Br 29.7	29.2 pCt. (nach Kekulé)

Aethylen-Di- α -monobromisobutyryldi-*o*-tolylidiamin.

Die Ausführung der Reaction geschah, wie zuvor beschrieben. Auch hier entstand ein in Benzol unlöslicher Körper: das Bromhydrat der Base. Aus der Benzollösung, welche hier noch unzersetztes Säurebromid enthielt, wurde dieses durch Wasser- und Sodalösung entfernt und der Rückstand, der eine schwach rosenroth gefärbte, etwas schmierige Masse darstellte, in Ligroïn gelöst. Durch fractionirtes mehrmaliges Umkrystallisiren gelang es zwei Körper zu isoliren, von denen der eine bei 172—173°, der andere bei 135 bis 137° schmolz. Der erstere war die erwartete Verbindung, die zur Analyse aus Benzol umkrystallisirt wurde.

Ber. für $C_{24}H_{30}N_2Br_2O_2$	Gefunden
Br 29.7	29.6 29.1 pCt. (nach Kekulé)

Die Substanz krystallisirt im Gegensatz zur normalen (s. o.) Verbindung ohne Krystallbenzol in farblosen, rhomboëderartigen Tafeln, die in Chloroform, Aceton, heissem Alkohol und in Benzol löslich sind ebenso in Eisessig beim Erwärmen, unlöslich dagegen in Ligroïn und in Aether, und nur wenig löslich in kaltem Alkohol.

Aethylen-monobromisobutyryldi-*o*-tolylidiamin.



Der oben erwähnte bei 135—137° schmelzende Körper, zur Analyse aus Ligroïn auskrystallisirt, gab bei der Brombestimmung Zahlen, die für das Monoderivat stimmen.

Ber. für $C_{20}H_{25}N_2BrN$	Gefunden
Br 20.6	20.0 19.8 pCt. (nach Kekulé)

Aethylen-diacetyl-di-*p*-tolylidiamin.

Die Reaction zwischen Essigsäureanhydrid und dem Aethylen-*p*-ditolylidiamin verlief in derselben Weise, wie bei der Orthobase. Auch hier konnte nur ein einziger Körper gefasst werden, selbst wenn die Menge Acetanhydrid in dem Verhältniss von einer Molekel zu einer Molekel Base gewählt wurde. Die Ausbeute war auch hier,

sofern 2 Molekel Anhydrid in Reaction gebracht wurden, theoretisch. Das Präparat schmolz zwischen 137 und 139° und war in Aceton, Eisessig, Benzol und Chloroform in der Kälte, in Alkohol und Aether in der Hitze löslich, in Ligroin und in Wasser dagegen unlöslich. Die Krystalle stellten farblose Prismen von rhomboëdrischer Form dar.

Berechnet für $C_{20}H_{24}C_2O_2$		Gefunden	
C	74.1	73.7	pCt.
H	7.4	7.5	»

Aethylen-di-monobromacetyldi-*p*-tolyldiamin.

Herr Zarukow hat die folgenden Versuche mit Aethylen-di-*p*-tolyldiamin durchgeführt.

Die Base (1 Mol.) wurde in absolutem Aether gelöst und tropfenweise Bromacetylbromid (2 Mol.) zugegeben. Dabei trat beträchtliche Wärmeentwicklung und die Ausscheidung einer gelblichen klebrigen Masse ein. Die Aetherlösung wurde abfiltrirt, der Rückstand, welcher die Base theilweise als Bromhydrat enthielt, mit Salzsäure 2—3 Mal angekocht und der hierbei ungelöst gebliebene Antheil mit heissem Aether ausgezogen. Das Filtrat wurde mit dem Reactionproduct vereinigt.

Beim Einengen derselben fielen weisse Krystalle aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 196° schmolzen. Der Körper stellte farblose durchsichtige dicke parallelepipedische Individuen dar, die in verdünnten Säuren, wie in Wasser und Ligroin unlöslich, in kaltem Aether schwer, in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig und Eisessiganhydrid leicht löslich waren.

Ber. für $C_{20}H_{22}NBr_2O_2$		Gefunden	
Br	33.2	33.3	— pCt.
N	5.9	6.3	6.3 »

Aethylen-di- α -monobrompropionyl-*p*-tolyldiamin.

Die Einwirkung geschah in derselben Weise wie zuvor, nur wurde statt Aether Benzol verwendet. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung, die in denselben Formen wie das Acetylproduct krystallisirt, liegt bei 182°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ebenfalls die gleichen, und in Aceton ist die Substanz erst in der Wärme gut löslich.

Ber. für $C_{20}H_{22}N_2Br_2O_2$		Gefunden	
C	51.8	51.7	51.7 pCt.
H	5.1	5.1	»
N	5.5	5.4	— »
Br	31.4	5.7	31.8 »

Aethylen-di- α -monobromnormalbutyryldi-*p*-tolyldiamin.

Die Reaction vollzog sich in Benzollösung wie zuvor. Doch bedurfte der Körper längere Zeit bis er sich krystallinisch abschied. Da

stets ein Ueberschuss von Säurebromid genommen war, um die Bildung der monoacylirten Derivate zu verhindern, musste der Ueberschuss hier, da er die Krystallisation verhinderte, durch Behandeln mit verdünnter Sodalösung entfernt werden.

Aus dem in Soda unlöslichen Antheil wurden durch fractionirtes Ausziehen mit Ligroïn Lösungen erhalten, aus denen sich später farblose Krystalle absetzten. Aus allen Fractionen ergaben sich die gleichen Schmelzpunkte. Zur Analyse wurde der Körper aus Aether umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 125°. Die Krystalle hatten denselben Habitus wie die zuvor beschriebenen. Die Lösungsverhältnisse waren auch fast dieselben, nur in Bezug auf die leichtere Löslichkeit in heissem Ligroïn und in Aether zeigte sich ein Unterschied.

Ber. für $C_{24}H_{30}N_2Br_2O_2$	Gefunden
Br 29.7	29.3 pCt.

Aethylen-di- α -monobromisobutyryldi-*p*-tolyldiamin.

Unter denselben Bedingungen wie bei dem Normalbuttersäurebromid konnten hier nur sehr geringe Mengen Krystalle erhalten werden. Es wurde daher auf 1 Mol. Base nur 1 Mol. Säurebromid in Reaction gebracht. Aus dem Benzolfiltrat setzten sich Krystalle ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol bei 175° schmolzen. Dieselbe stellten farblose durchsichtige lange sechsseitige Prismen dar, die in Aether und heissem Ligroïn schwerer, in den übrigen Lösungsmitteln ebenso löslich bezw. unlöslich waren wie die obige normale Verbindung.

Ber. für $C_{24}H_{30}N_2Br_2O$	Gefunden
Br 29.7	29.6 pCt.

Das bei den sämtlichen Reactionen der Aethylendi-*p*-tolyldiamin erhaltene, in Benzol unlösliche, weisse krystallinische Pulver war das Bromhydrat der Ausgangsbasis. Es schmolz bei 255°. Die Brombestimmungen deuteten auf eine partielle Dissociation in das Monobromhydrat hin.