

erhielten es auch oft bei der Bromierung von 1.2-Dibromcyclobutan, nämlich als Nebenprodukt bei langsamer Behandlung mit Brom und Eisenpulver, in erheblicher Ausbeute beim Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohre auf 180—200°, namentlich bei Gegenwart von etwas Jod, und zwar dann neben Tetrabrombutan.

Die Hexabromverbindung wird zweckmäßig aus Benzol umkrySTALLISIERT; sie bildet immer rhombenförmige Täfelchen, die mitunter durch Abstumpfung an zwei Ecken sechseckig werden. Schmelzpunkt scharf bei 186.5° (korr.); beim Erhitzen im Reagirrohr dissoziiert die Substanz, so daß Brom frei wird.

Das Bromid ist schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol, Chloroform und Aceton, sehr schwer in Petroläther; mit Wasserdampf ist es sehr schwer flüchtig.

0.2642 g Sbst.: 0.0874 g CO₂, 0.0105 g H₂O. — 0.0980 g Sbst.: 0.20775 g AgBr (nach Carius).

[C₄H₄Br₆. Ber. C 9.02, H 0.75, Br 90.22.]

C₄H₂Br₆. Ber. » 9.06, » 0.38, » 90.57.

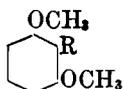
Gef. » 9.02, » 0.44, » 90.21.

Mit der Beschreibung von A. Sabanejew's Hexabromtetramethylen aus Acetylen stimmt unsere Verbindung fast vollständig überein; nur schmilzt das Bromid nach Sabanejew bei 172—174°. Nach A. A. Noyes und C. W. Tucker ist der korr. Schmp. 183.5°.

571. Hugo Kauffmann und W. Franck: Über sterische Hinderungen.

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

1. Derivate des Resorcindimethyläthers, welche einen Substituenten in Ortho-Stellung zu beiden Methoxylen enthalten und also dem Typus:



angehören, zeichnen sich, wie wir fanden, sehr häufig durch erschwerte oder gehemmte Reaktionsfähigkeit aus. Die von uns untersuchten Substanzen bieten schöne Beispiele zum Thema der sogenannten sterischen Hinderung, und manche von ihnen können als charakteristische Belege herausgegriffen werden. Ohne auf die Ur-

sache der sterischen Hinderung bei Ortho-Substituenten länger einzugehen, möge kurz darauf verwiesen sein, daß auf Grund der Teilbarkeit der Valenz außer der üblichen Vorstellung, welche eine Raumversperrung durch benachbarte Atome annimmt, noch eine andere Möglichkeit der Deutung besteht.

Die Valenzstriche zwischen zwei Atomen sind nach der Lehre von der Teilbarkeit der Valenz nichts anderes als das abgekürzte Symbol eines Kraftliniensystems. Durchkreuzen sich mehrere solcher Systeme oder liegen sie dicht bei einander, so tritt eine wesentliche Abänderung in der Lage und der Gestalt der Kraftlinien ein. Wir sind also berechtigt, bei Ortho-Substituenten eine große, gegenseitige Beeinflussung der Kraftlinien anzunehmen. Während nun die ältere Auffassung die Reaktionshinderung hauptsächlich auf den vom Ortho-Substituenten eingenommenen Raum zurückführt, sieht die sich neu darbietende Anschauung von diesem Raum mehr oder weniger ab und weist den Kraftlinien die erste Schuld zu. Solche Überlegungen zeigen, daß sich auf dem Wege des Studiums sterischer Hinderungen ein Ausblick über die gegenseitige Einwirkung der durch die Valenzstriche dargestellten Kraftliniensysteme eröffnet.

2. Wir haben folgende Hinderungen beobachtet:

I. Nitroresorcindimethyläther wird in alkalisch-alkoholischer Lösung von Zinkstaub nur sehr schwer angegriffen.

II. Aminoresorcindimethyläther läßt sich nach den gewöhnlichen Verfahren nicht acetylieren.

III. Aminoresorcindimethyläther reagiert mit Benzaldehyd unter gewöhnlichen Bedingungen nicht.

IV. Aminoresorcindimethyläther liefert nur äußerst langsam einen Thioharnstoff.

V. Aminoresorcindimethyläther diazotiert sich mit salpetriger Säure sehr langsam.

VI. Das Diazoniumsulfat des Aminoresorcindimethyläthers ist eine überaus beständige Substanz, die aus siedendem Alkohol umkristallisiert werden kann. Die wäßrige Lösung verträgt längeres Kochen.

VII. Das Diazoniumsulfat wird durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure nitriert.

VIII. Das Diazoniumsulfat gibt beim Kochen mit einer Lösung von Kupfercyanür in Cyankalium ein sehr beständiges, kupferhaltiges Salz, das beim Behandeln mit Säuren das Diazoniumsalz zurückbildet.

Im Gegensatz zu diesen sich nur auf den geschützten Substituenten beziehenden Reaktionen vollziehen sich Kernsubstitutionen ohne jegliche Schwierigkeit. Der Nitroresorcindimethyläther

kann leicht und glatt bromiert und nitriert werden, auch ist er zu Kondensationen mit Aldehyden geeignet¹⁾.

3. Wenngleich bis jetzt auch noch keine genauen, quantitativen Messungen über die Größe der Hinderung, d. h. über die Reaktionsgeschwindigkeit, ausgeführt worden sind, so geht aus den im nachfolgenden beschriebenen Versuchen doch schon deutlich hervor, daß man von einer absoluten Hinderung wohl kaum sprechen kann, daß vielmehr die Hinderung wesentlich von der Art der Reaktion abhängt. So bemerkt man eine sehr große Hemmung bei den Reaktionen des Aminoresorcindimethyläthers mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd, nicht aber bei denjenigen mit Phenylsenföl oder Jodäthyl. Diese Abhängigkeit von der Art der Reaktion ist mit der üblichen Vorstellung über die Ursache der Hinderung nur schwer verträglich und scheint mit Hilfe der Kraftlinien eine zusagendere Deutung finden zu können. Hierauf soll bei späteren Gelegenheiten zurückgekommen werden.

2-Nitro-resorcindimethyläther.

4. Die Alkylierung des flüchtigen Nitroresorcins mit Hilfe von Dimethylsulfat ist, wie wir früher schon angaben²⁾, mit Schwierigkeiten verknüpft, und auch das damals beschriebene Verfahren, bei welchem mit einer Lösung in Natriumbicarbonat gearbeitet wird, versagt aus unbekanntem Gründen sehr häufig. Nach vielen weniger befriedigenden Versuchen sind wir schließlich wieder zu ätzalkalischen Lösungen zurückgekehrt und führen nun die Reaktion nach folgender Vorschrift aus.

10 Teile pulverisiertes Nitroresorcin werden in 100 Teilen zehnprozentiger Natronlauge aufgelöst; die Lösung wird auf 50—60° erwärmt und allmählich unter kräftigem Umschütteln mit 25 Teilen Dimethylsulfat versetzt. Durch Erhitzen sorgt man dafür, daß die Temperatur auf 70—80° steigt und einige Zeit, solange bis der Geruch nach Dimethylsulfat nur noch schwach vorhanden ist, auf dieser Höhe bleibt. Dann wird unter andauerndem Schütteln rasch gekühlt und der sich in Form von braunen Knollen abscheidende Nitroresorcindimethyläther abfiltriert. Das Filtrat wird unter Zusatz von etwas Natronlauge und von 10 Teilen Dimethylsulfat einer nochmaligen Behandlung unterworfen und liefert noch erhebliche Mengen des Methylierungsproduktes, die aber bisweilen erheblich dunkler sind als die erste Partie. Die Reinigung des Rohmaterials geschieht durch Anreiben und Auswaschen mit Natronlauge, welche bei gut gelungener Alkylierung die braunen bis schwarzen Verunreinigungen herausholt, so daß das Präparat jetzt nur noch schwach bräun-

¹⁾ Auch zu Aluminiumchlorid-Synthesen scheint er brauchbar. Die Ausbeuten sind jedoch sehr schlecht.

²⁾ Diese Berichte **39**, 2724 [1906].

lich aussieht. Es wird noch mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol krystallisiert. Man erhält die Substanz aus diesem Lösungsmittel, in welchem sie in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte jedoch nur schwer löslich ist, leicht in analysenreinem Zustand, und zwar in Form schöner, fast weißer Nadeln vom Schmp. 130°. — Die Ausbeute beträgt ungefähr 10 Teile, also nahezu 85 % der Theorie.

Es gelang uns nicht, den Nitroresorcindimethyläther in rein weißem Zustande herzustellen; stets behält er einen deutlich sichtbaren gelblichen Farbenton. Bei mehrtägigem Verweilen in starkem Sonnenlicht färbt er sich grünlich, wohl infolge einer Zersetzung, die aber nur sehr geringfügig sein kann, da auch bei einem mehrere Monate lang dauernden Belichtungsversuche die Menge des Zersetzungsproduktes so unbedeutend war, daß es sich nicht fassen ließ. Den früher schon erwähnten Eigenschaften tragen wir nach, daß er in Ligroin sehr schwer löslich ist; auch in kaltem Alkohol, Eisessig oder Äther löst er sich ziemlich schwer, leichter in Aceton, Benzol oder Chloroform. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rot gefärbt.

Der Nitroresorcindimethyläther ist gegen Alkalien sehr beständig und wird von ihnen kaum angegriffen und verseift.

Wir haben 1 g desselben mit 3 g Kaliumhydroxyd und 20 g Alkohol drei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die sich nur schwach bräunlich färbende Lösung wurde dann mit 20 ccm Wasser versetzt, der hierbei ausfallende Nitroresorcindimethyläther abfiltriert und das Filtrat ausgeäthert. In den Äther ging nur der durch das Wasser noch nicht ausgefällte Nitroresorcindimethyläther über. Die vom Äther getrennte, wäßrige Flüssigkeit gab nach dem Ansäuern und nochmaligen Ausäthern nur ganz geringe Mengen harziger Produkte an den Äther ab. Fast der gesamte Nitroresorcindimethyläther, welcher sich durch den Schmp. 130° als solcher auswies, wurde zurückgewonnen und war unzersetzt geblieben.

5. Die Bromierung des Nitroresorcindimethyläthers vollzieht sich mit der größten Leichtigkeit, und je nach der Menge des angewandten Broms treten ein oder zwei Atome dieses Elementes ein.

Monobrom-2-nitroresorcindimethyläther. — Gibt man zu einer Lösung von Nitroresorcindimethyläther in Eisessig die zur Substitution eines Wasserstoffatoms nötige Menge Brom, so fällt beim Zusatz von Wasser ein weißer Körper vom Schmp. 55—56° aus, der in Eisessig, Benzol und Alkohol löslich ist und aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisiert und gereinigt werden kann. Nach dreimaliger Krystallisation schmilzt die Substanz bei 61° und ergibt bei der Analyse den auf den Monobrom-nitroresorcindimethyläther stimmenden Bromgehalt.

0.2038 g Sbst.: 0.1450 g Ag Br.

$C_8H_8NO_4Br$. Ber. Br 30.51. Gef. Br 30.28.

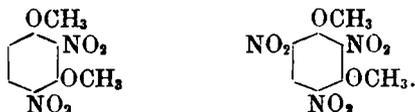
Dibrom-2-nitroresorcindimethyläther. — Diese Verbindung bildet sich nach dem gleichen Verfahren, wenn man die doppelte Menge oder einen

Überschuß an Brom anwendet. Sie entsteht auch, wenn man den Nitroresorcindimethyläther direkt in Brom einträgt, wobei sich eine lebhaftere Reaktion unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar macht. Die Verbindung bildet nach dem Krystallisieren aus Alkohol kleine, weiße Nadeln vom Schmp. 100—101°.

0.1731 g Sbst.: 0.1915 g AgBr.

$C_8H_7NO_4Br_2$. Ber. Br 46.90. Gef. Br 47.08.

6. Ebenso glatt wie die Bromierung vollzieht sich auch die Nitrierung. Je nach der Konzentration der angewandten Salpetersäure entsteht der Dinitro- oder der Trinitro-resorcindimethyläther, für welche nur folgende Konstitutionen in Betracht kommen können:



Die Konstitution der Bromderivate dürfte eine ganz analoge sein.

2.4.6-Trinitro-resorcindimethyläther. — 3 g Nitroresorcindimethyläther wurden mit 20 g rauchender Salpetersäure (1.52) aufgeköcht. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und der so erhaltene Niederschlag aus Alkohol krystallisiert. Man bekam auf diese Weise schwach gelbe Nadeln, die bei 124—125° schmolzen und die Eigenschaften des Styphninsäuredimethyläthers¹⁾ besaßen.

0.2045 g Sbst.: 28.3 ccm feuchter N (17°, 731 mm).

$C_8H_7N_3O_6$. Ber. N 15.42. Gef. N 15.37.

2.4-Dinitro-resorcindimethyläther. — Dieser Dinitrokörper bildet sich vorzugsweise bei der Nitrierung in der Kälte. Sehr bequem kann man ihn gewinnen, wenn man den Nitroresorcindimethyläther in Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.45 einträgt. Das Reaktionsprodukt fällt mit Wasser aus und wird durch Krystallisieren aus Alkohol gereinigt. Die Substanz bildet gelblich-weiße Nadelchen vom Schmp. 72°.

0.1780 g Sbst.: 20.5 ccm feuchter N (19°, 727 mm).

$C_8H_8N_2O_6$. Ber. N 12.28. Gef. N 12.59.

Der Dinitro-resorcindimethyläther kann noch in einer zweiten Form erhalten werden. Erhitzt man ihn bis zur völligen Verflüssigung, so erstarrt die sich selbst überlassene, unterkühlte Schmelze zu einem Körper vom Schmp. von ungefähr 62°. In Berührung mit einem Keim des bei 72° schmelzenden Präparates liefert die Schmelze dagegen den Körper von diesem Schmelzpunkt. Wir haben also die Erscheinung der Polymorphie. Die Konstitution des Dinitroresorcindimethyläthers ist eine eindeutige, und Tautomerie ist mangels beweglicher Wasserstoffatome ausgeschlossen. Die Substanz

¹⁾ M. Höning, diese Berichte 11, 1042 [1878].

0.1722 g Sbst.: 0.1481 g AgCl.

$C_{18}H_{17}N_2O_8Cl_3$. Ber. Cl 21.46. Gef. Cl 21.27.

2-Amino-resorcindimethyläther.

8. Schon bei der Reduktion des Nitroresorcindimethyläthers machen sich sterische Hinderungen geltend. Die Reduktion in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Zinkstaub setzt sehr träge ein und führt bei längerer Zeitdauer zum Amin, das aber auch nur in geringen Mengen entsteht. Die Bildung der Azo- und der Hydrazoverbindung konnte nicht beobachtet werden.

2 g Nitroresorcindimethyläther wurden mit 10 g alkoholischem Kali (1:5) und 2 g Zinkstaub eine Stunde lang gekocht. Es machte sich keinerlei Färbung bemerkbar, und als nach Beendigung des Erhitzens vom Zinkstaub abfiltriert wurde, schied sich der fast unveränderte Nitroresorcindimethyläther wieder ab. Bei einem anderen, länger dauernden Versuch wurde auch auf das Entstehen des Aminoresorcindimethyläthers geachtet und daher das vom wiederauskrystallisierten Nitroäther abgesaugte, alkalische Filtrat untersucht. Eine Probe desselben wurde angesäuert, diazotirt und zu alkalischer β -Naphthollösung gegeben, mit welcher sofort Farbstoffbildung eintrat. Es hatte sich also tatsächlich Amin gebildet.

Um zu der Azo- oder der Hydrazoverbindung zu gelangen, haben wir die alkalische Lösung noch mit anderen Mitteln, z. B. mit Zinnchlorür und mit Natriumamalgam, aber jedesmal mit dem gleichen negativen Ergebnis zu reduzieren versucht. Mit metallischem Natrium färbte sich die Lösung nach und nach ziemlich stark, so daß man die Bildung eines Azokörpers vermuten konnte. Das Reaktionsprodukt bestand indessen nur aus kleinen Quantitäten eines braunen Pulvers, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war; gleichzeitig war wieder Amin entstanden.

Ein Versuch, bei welchem gleichfalls Natrium als Reduktionsmittel, jedoch Amylalkohol als Lösungsmittel diente, hatte kein besseres Ergebnis. Die Flüssigkeit färbte sich wohl zuerst rotbraun¹⁾ und schließlich gelb, lieferte jedoch durch Ausäthern nach dem Abdestillieren des Amylalkohols mit Wasserdampf eine gelbliche Krystallmasse, die sich durch ihre Diazotierbarkeit und durch ihren Schmelzpunkt, der nur 4° niedriger lag als der des reinenamins, als Aminoresorcindimethyläther²⁾ erwies.

9. Die Reduktion in saurer Lösung geht leicht vonstatten, doch treten unter gewissen Versuchsbedingungen ebenfalls Hemmungen auf. So vollzieht sich die Reduktion in essigsaurer Lösung mit Eisen, die bei den Isomeren des Nitroresorcindimethyläthers schnell und ohne Schwierigkeiten verläuft, nur sehr schlecht.

¹⁾ Wahrscheinlich nur infolge einer Verseifung.

²⁾ Da der Azoresorcindimethyläther Interesse für die Auxochromtheorie hat, sollen diese Reduktionsversuche unter veränderten Bedingungen weiter studiert werden.

In die heiße Lösung von 3 g Nitroresorcindimethyläther in 50 g Eisessig wurden 5 g Eisenpulver eingetragen. Als nach längerem Kochen die sich allmählich verdickende Masse in Wasser gegossen wurde, ließ sich zwar die Gegenwart von Amin feststellen, doch schied sich noch viel unveränderter Dimethyläther aus.

10. Im Gegensatz hierzu spielt sich die Reduktion mit Zinn und Salzsäure sehr leicht ab und kann sogar einen stürmischen Verlauf nehmen. Dieses Verfahren eignet sich am besten zur Herstellung größerer Mengen von Amino-resorcindimethyläther.

30 g Nitroresorcindimethyläther, 45 g granuliertes Zinn und 120 g konzentrierte Salzsäure werden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben zum Kochen erhitzt, bis sämtlicher Nitrokörper sich gelöst hat, wozu etwa eine halbe Stunde erforderlich ist. Hierauf wird vom ungelösten Zinn abgegossen, mit so viel Wasser verdünnt, daß alles in der Kälte ausgeschiedene Zindoppelsalz auf dem Wasserbad sich wieder löst, und dann mit starker Natronlauge alkalisch gemacht. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mindestens dreimal mit Äther extrahiert und der vollständig farblose Ätherauszug über calciniertem Glaubersalz getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt das Amin als farblose oder höchstens etwas gelblich gefärbte Krystallmasse in einer Ausbeute von 80—90% zurück. Dieses Produkt ist schon ziemlich rein; für Zwecke der Analyse wurde es noch aus Alkohol krystallisiert. Kleine Mengen können auch durch Sublimation gereinigt werden.

0.1922 g Sbst.: 0.4400 g CO₂, 0.1235 g H₂O. — 0.1066 g Sbst.: 9.2 ccm feuchter N (23°, 744 mm).

C₈H₁₁NO₂. Ber. C 62.69, H 7.24, N 9.28.

Gef. » 62.45, » 7.19, » 9.47.

Der aus Alkohol krystallisierte Amino-resorcindimethyläther bildet weiße Blättchen vom Schmp. 75°. Er destilliert bei 146° (unkorr.) unter 23 mm Druck. Er ist sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol oder Eisessig, etwas schwerer in Ligroin. Auch in Wasser ist er etwas löslich. In Säuren löst er sich leicht auf.

11. Die Acetylierung des Amino-resorcindimethyläthers ist mit so großen Hinderungen verknüpft, daß nicht nur die gewöhnliche Methode des Erhitzens mit Eisessig versagt, sondern auch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid im offenen Gefäß nicht zum Ziele führte.

Als das Amin drei Stunden lang am Rückflußkühler mit Eisessig gekocht und die Flüssigkeit in Wasser gegossen wurde, schied sich nichts aus. Die Lösung ließ sich diazotieren und kuppelte stark mit β -Naphthol. Bei einem zweiten Versuche wurde 15 Stunden lang erhitzt und nicht in Wasser gegossen, sondern der Eisessig durch Eindampfen verjagt und der erstarrende Rückstand untersucht. Durch Auswaschen mit Ligroin wurde ihm unveränderter Amino-resorcindimethyläther entzogen; der übrig bleibende Rest schmolz bei 135°, war jedoch kein Acetylderivat, sondern vermutlich nur das

Acetat des Amins, da er sich leicht in Wasser löste und dann diazotiert und gekuppelt werden konnte. — Versuche, bei welchen der Eisessig durch Essigsäureanhydrid ersetzt wurde, ergaben ähnliche Resultate¹⁾.

Die Herstellung des Acetylderivats gelang uns erst, als wir das Amin der Einwirkung des Essigsäureanhydrids im geschlossenen Rohr unterwarfen. 2 g Aminoresorcindimethyläther und 10 g frisch destilliertes Essigsäureanhydrid wurden 10 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Das auf diese Weise dargestellte Produkt läßt sich aus Wasser oder Essigsäure umkrystallisieren und bildet dann weiße Blättchen vom Schmp. 81°. Die Analyse ergibt, daß tatsächlich das gesuchte Acetylderivat vorliegt.

0.1553 g Sbst.: 0.3475 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.1165 g Sbst.: 7.6 ccm feuchter N (24°, 747 mm).

C₁₀H₁₃NO₃. Ber. C 61.49, H 6.71, N 7.20.

Gef. > 61.15, > 6.68, > 7.15.

Das Acetylderivat wird weder durch kochendes Wasser, noch durch kochenden Eisessig und auch nicht durch eine Mischung beider verändert, eine Tatsache, die insofern von Bedeutung ist, als dadurch bewiesen wird, daß die Nichtbildung der Substanz nach der gewöhnlichen Methode einzig und allein als eine Reaktionshemmung aufzufassen ist. Die andere Deutung, nach welcher die Nichtbildung auf ein Überwiegen der umgekehrten, also wieder spaltenden Reaktion zurückführbar wäre, wird durch diese Tatsache ausgeschlossen.

Kochende Salzsäure zerlegt das Acetylderivat wieder rückwärts; kalte, verdünnte Säuren oder Alkalien wirken kaum ein.

12. Die große sterische Hinderung, mit welcher die Umwandlung des Aminoresorcindimethyläthers in den 2.6.2'.6'-Tetramethoxy-*N,N'*-diphenylthioharnstoff verbunden ist, äußert sich in folgenden Versuchen:

Wir erhitzen 2 g Amin mit 4 g Schwefelkohlenstoff, 4 g Alkohol und 1 g pulverisiertem Kali sechs Stunden lang am Rückflußkühler und erhielten nur ganz minimale Mengen einer bei 170° schmelzenden Substanz. Bei einem zweiten Versuche wurde 15 Stunden lang gekocht, und die Ausbeute fiel etwas besser aus, war aber immer noch gering. Die Aufarbeitung geschah in der Weise, daß nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs das Kali mit Wasser und das unveränderte Amin mit verdünnter Salzsäure entfernt wurden. Der Rückstand schmolz bei 169°, nach dem Krystallisieren aus Alkohol bei 170°.

Da nach Hugershoff²⁾ ein Zusatz von Schwefel die Bildung der Thioharnstoffe begünstigt, so arbeiteten wir auch nach dieser Methode. Es

¹⁾ Es entstanden sehr geringe Mengen eines bei 175—180° schmelzenden weißen Körpers, der nicht kuppelte und dessen Natur mangels Substanz nicht festgestellt werden konnte.

²⁾ Diese Berichte **32**, 2245 [1899].

wurden 15 g Amin mit 15 g Alkohol, 15 g Schwefelkohlenstoff und 1.5 g Schwefel vierundzwanzig Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach einigen Stunden begann die Ausscheidung von Krystallen, die nach beendetem Kochen abfiltriert und durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff von Schwefel und nicht verändertem Amin befreit wurden. Während 9 g Amin in Lösung gingen, blieben nur etwa 4 g Thioharnstoff zurück; die Ausbeute ist also weit entfernt davon, eine gute zu sein. Die Reaktion vollzieht sich demnach ganz außerordentlich viel langsamer als bei anderen Aminen, z. B. beim Anilin.

0.1064 g Sbst.: 0.0695 g BaSO₄.

C₁₇H₂₀N₂O₄S. Ber. S 7.15. Gef. S 7.12.

Der Tetramethoxydiphenylharnstoff bildet farblose, bei 170° schmelzende Krystalle. Er ist in Ligroin und in Äther nur sehr wenig löslich; auch in Alkohol und in Aceton löst er sich sehr schwer, etwas reichlicher in Benzol, Eisessig oder Chloroform.

Der Tetramethoxydiphenylharnstoff wird beim Kochen mit einer Mischung aus Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Schwefel nicht angegriffen. Die erschwerte Bildung der Substanz beruht also tatsächlich auf einer Reaktionshinderung und nicht auf der Umkehrbarkeit der Reaktion.

13. Merkwürdigerweise geht die Reaktion zwischen Amino-resorcindimethyläther und Phenylsenfölsäure leicht vonstatten. Werden die beiden Stoffe vermischt, so löst sich beim Schütteln das Amin teilweise auf; nach 3—4 Minuten erwärmt sich die Masse fühlbar und wird plötzlich fest. Zur Herstellung größerer Mengen des so entstehenden 2.6-Dimethoxy-*N,N'*-diphenylthioharnstoffs gaben wir die berechneten Quantitäten zusammen und erwärmten, bis alles Amin sich gelöst hatte. Beim Abkühlen erstarrte die Masse. Zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte farblose Krystalle vom Schmp. 150°.

0.2086 g Sbst.: 0.1704 g BaSO₄.

C₁₅H₁₆N₂O₂S. Ber. S 11.12. Gef. S 11.22.

Der Dimethoxydiphenylthioharnstoff ist in Äther und in Ligroin sehr schwer löslich; in den meisten anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Eisessig, löst er sich etwas leichter, ziemlich leicht in Aceton oder Chloroform.

14. So glatt die eben beschriebene Reaktion verläuft, so sehr ist die doch sonst sich ebenfalls leicht vollziehende Umsetzung mit Benzaldehyd gestört. Wir haben bei einer Mischung äquimolekularer Mengen von Amino-resorcindimethyläther und frisch destilliertem Benzaldehyd weder in der Kälte noch bei der Temperatur des siedenden Wassers das Eintreten einer Reaktion konstatieren können. Als wir die Mischung im geschlossenen Rohr 6 Stunden lang auf 200°

erhitzten, entstand eine schwärzliche, in Alkohol lösliche, unerquickliche Schmiere, aus der sich nur etwas Amin isolieren ließ.

15. Die Alkylierung der Aminogruppe mit Jodäthyl verläuft ohne Schwierigkeiten und scheint besonderen sterischen Hinderungen nicht zu unterliegen. Wir kochten eine Mischung gleicher Teile Amin und Jodäthyl zwei Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbad und erhielten eine schwach gelbliche Krystallmasse, die sich leicht in Wasser löste, und mit salpetriger Säure Jod abschied, also aus einem oder mehreren jodwasserstoffsäuren Salzen bestand. Zwecks völliger Alkylierung wurde hieraus das entstandene Basengemisch isoliert und einer erneuten gleichen Behandlung mit derselben Menge Jodäthyl unterworfen, wobei sich aufs neue eine Krystallmasse bildete. Diese wurde in Wasser gelöst, mit Alkali versetzt, die freie Base ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Wir gewannen so eine braune, ölige Flüssigkeit, die sich kaum in Wasser, leicht dagegen in Säuren löste und die selbst in einer Kältemischung (aus Eis und Salz) nicht erstarrte. Zur Reinigung im Vakuum destilliert, ergab sie als Hauptfraktion ein bei 130° (unkorr.) unter 12 mm Druck überggehendes, fast farbloses Öl, das sich durch die Analyse des platinchloridchlorwasserstoffsäuren Salzes als 2.6-Dimethoxydiäthylanilin entpuppte.

Dieses Salz schied sich in Form schöner, gelber Krystalle aus, als die salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt wurde. Zur Analyse wurde das Salz einmal aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert und drei Stunden lang bei 90° getrocknet.

0.3332 g Sbst.: 0.0784 g Pt.

(C₁₂H₁₉NO₂)₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 23.53. Gef. Pt 23.59.

Zur weiteren Charakterisierung der Base sei noch eine eigentümliche Beobachtung beigefügt. Die sauren Lösungen der Base färben sich auf Zusatz von Natriumnitrit gelb; beim Erhitzen setzt sich ein gelbbrauner Körper ab, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 108° schmilzt, laut Analyse jedoch keine Nitrosoverbindung ist, sondern ein Dinitroderivat des 2.6-Dimethoxy-*mono*-äthylanilins darstellen könnte.

0.1061 g Sbst.: 15.05 ccm feuchter N (21°, 743 mm).

C₁₀H₁₃N₂O₆. Ber. N 15.53. Gef. N 15.69.

Nähere Untersuchungen über die Bildungsweise und die Konstitution dieser Substanz sind in Aussicht genommen.

Diazoverbindungen.

16. Gleich die ersten Versuche, den Aminoresorcindimethyläther zu diazotieren, gaben zu erkennen, daß Unregelmäßigkeiten in die Erscheinung traten. Wird unter den üblichen Bedingungen gearbeitet,

so ist die Diazotierung nur unvollständig, und selbst wenn man weniger als die berechnete Menge Nitrit anwendet, enthält die Lösung noch nach längerem Stehen freie, salpetrige Säure. Die Diazolösung zeichnet sich durch eine große Widerstandsfähigkeit gegenüber höheren Temperaturen aus; als eine solche Lösung zur Befreiung von nicht verbrauchter salpetriger Säure gründlich gekocht wurde, ergab sie mit alkalischer β -Naphthollösung nach wie vor einen roten Farbstoff.

Eine vollkommene Diazotierung erzielten wir folgendermaßen: Die Lösung von 1 g Aminoresorcindimethyläther in 10 g konzentrierter Salzsäure und 30 g Wasser wurde langsam mit 1.5 g Natriumnitrit (2 Mol.) in 20 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Dann wurde allmählich die Temperatur auf 60—70° gesteigert.

Von der vollständigen Diazotierung überzeugten wir uns dadurch, daß wir die Lösung in alkalische β -Naphthollösung gossen. Das Filtrat vom Farbstoff, das geringe Mengen des etwas wasserlöslichen Aminoresorcindimethyläthers enthalten konnte, wurde nach dem Entfernen des β -Naphthols durch Säure mit Nitrit versetzt, war aber nicht mehr fähig, mit β -Naphthol zu kuppeln, war also frei von Amin. Der Farbstoff selbst enthielt ebenfalls kein Amin, denn verdünnte Salzsäure entzog ihm keine diazotierbare Substanz.

Die große Beständigkeit des entstandenen Diazoniumsalzes erhellt aus der Tatsache, daß die mit Natronlauge nahezu neutralisierte Diazolösung, ohne daß Stickstoffentwicklung bemerkbar ist, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft werden kann. Der braun gefärbte Rückstand löst sich wieder klar in Wasser, und die Lösung kuppelt mit β -Naphthol.

Versuche, aus diesem Rückstand das Diazoniumchlorid in reinem, festem Zustand zu gewinnen, scheiterten hauptsächlich an der großen Wasserlöslichkeit der Substanz. Da auch andere Wege kein reines Produkt lieferten, verzichteten wir vorerst darauf.

17. Die Herstellung des Diazoniumsulfats kann sehr leicht nach dem Knövenagelschen Verfahren geschehen. 1 Teil Aminoresorcindimethyläther wird in 8—10 Teilen absolutem Alkohol gelöst und mit 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung gibt man unter Schütteln portionenweise 2 Teile Amylnitrit. Da sich die Flüssigkeit hierbei erwärmt, kühlt man mitunter durch Wasser; die Temperatur darf nicht höher als 50—60° steigen, da anderenfalls leicht Gasentwicklung eintritt. Man läßt einige Zeit stehen und vervollständigt dadurch die Abscheidung des Diazoniumsulfats, welche bei der Zugabe des letzten Anteils Amylnitrit eingesetzt hat. Das auskristallisierte Salz

wird abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen; es nimmt dabei eine reingelbe Farbe an.

Aus der Mutterlauge können durch Zusetzen von absolutem Äther noch weitere Mengen des Salzes erhalten werden; doch bleibt, wenn nicht sehr viel Äther zum Ausfällen genommen wird, noch ziemlich viel in Lösung. Durch Ausschütteln mit Wasser können diese noch gelösten Anteile der Äther-Alkohol-Mischung entzogen und für andere Zwecke verwendet werden.

Das feste Diazoniumsulfat reinigt man durch Auflösen in kochendem Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten in schönen gelben Kristallen absetzt. Amylnitritfreies Sulfat verträgt diese Prozedur ohne Schädigung, wie überhaupt mit seiner Reinheit auch die Beständigkeit zunimmt. So zersetzt sich das nicht umkristallisierte Salz beim Erwärmen im Dampftrockenschrank innerhalb 10 Stunden zu einer schmierigen, schwarzen, nach Resorcindimethyläther riechenden und zum größten Teil wasserunlöslichen Masse, während das analysenreine Material selbst bei tagelanger gleicher Behandlung seine gelbe Farbe beibehält und nur wenig von seiner Wasserlöslichkeit einbüßt. Die Analyse ergibt, daß ein saures Sulfat, dessen Schwefelsäuregehalt auf die Formel $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}_2\cdot\text{SO}_4\text{H}$ stimmt, vorliegt.

0.2437 g Subst. wurden in Wasser gelöst und in der Siedehitze mit Chlorbarium gefällt. Es ergaben sich 0.2182 g BaSO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\cdot(\text{SO}_4)$. Ber. SO_4 36.65. Gef. SO_4 36.84.

Die große Beständigkeit des Diazoniumsulfats erhellt aus einer Reihe von Tatsachen. Der Körper ist unempfindlich gegen Schlag und Stoß und verbrennt beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne jegliche explosionsartige Erscheinung. Er kann aus siedendem Benzoylchlorid umkristallisiert werden. Er löst sich sehr leicht in Wasser, auch in konzentrierter Salzsäure, und die Lösungen weisen selbst nach andauerndem Kochen keine Veränderung auf. Auch in konzentrierter Schwefelsäure ist er löslich; die Lösung verträgt Erwärmen anstandslos; wir haben sie bis 300° erhitzt. Dabei schlug nur die gelbe Farbe etwas nach braun um, ohne daß nennenswerte Zersetzungen zu beobachten waren; die mit Wasser verdünnte Lösung kuppelte mit β -Naphthol noch sehr stark.

So widerstandsfähig die sauren Lösungen sind, so unbeständig sind die alkalischen. Beim längeren Stehen oder rascher beim Kochen verharzen sie; dabei entsteht Resorcindimethyläther, der Diazorest wird also nicht durch Hydroxyl, sondern durch Wasserstoff versetzt. Pyrogalloldimethyläther war nicht nachweisbar.

Gießt man eine konzentrierte Diazoniumsulfatlösung unter starker Kühlung in 50-proz. Natronlauge, so scheidet sich ein weißer Körper ab, der nach dem Auflösen in Wasser mit alkalischer β -Naphthol-

lösung nur ganz allmählich kuppelt und sich also wie ein Antidiazotat verhält. Das Verhalten dieses Stoffes ist von besonderem Interesse und wird daher einem weiteren Studium unterworfen.

18. Die Diazolösungen kuppeln mit alkalischer β -Naphthollösung sehr leicht und ohne daß reaktionsverzögernde Einflüsse bemerkbar wären. Der ausfallende, dunkelrote Farbstoff läßt sich unschwer absaugen und bildet nach mehrmaligem Umkrystallisieren tiefrote, grünlänzende, flache Nadelchen vom Schmp. 120—121°. Die Analysen stimmen auf die erwartete Formel eines 2.6-Dimethoxy-benzol-azo- β -naphthols, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.N:N.C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})$.

0.2720 g Sbst.: 0.6983 g CO_2 , 0.1229 g H_2O . — 0.1246 g Sbst.: 10.7 ccm feuchter N (24°, 746 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 70.08, H 5.23, N 9.11.

Gef. » 70.02, » 5.06, » 9.40.

Der Farbstoff fluoresciert nicht in sichtbarer Weise und unterscheidet sich in dieser Hinsicht sehr charakteristisch von seiner methoxyfreien Stammsubstanz. Benzol-azo- β -naphthol fluoresciert rot. Diese Tatsachen sind schöne Bestätigungen des Verteilungssatzes der Auxochrome und sollen bei einer anderen Gelegenheit genauer dargelegt werden.

19. Das Diazoniumsulfat wird beim Kochen mit rauchender Salpetersäure nicht zersetzt und behält sein Kupplungsvermögen bei. Es entsteht ein Nitroderivat. Man kann jedoch das Reaktionsprodukt nicht in reinem Zustande isolieren. Verjagt man auf dem Wasserbade die Salpetersäure, so entwickeln sich nach Erreichung einer bestimmten Konzentration reichlich Stickoxyde, und die Masse wird unter Dunkelfärbung harzig. Erwärmt man dagegen nur solange auf dem Wasserbade, bis die Gasentbindung gerade anfängt, und kühlt dann rasch ab, so wird die weitere Zersetzung hintangehalten. Im Vakuumexsiccator über Kali resultiert dann eine klare, zähe, rotbraune Masse, welche weder durch Kälte, noch durch Anreiben mit Äther oder Ligroin zum Erstarren zu bringen ist. In Alkohol löst sie sich, ohne wieder auszukristallisieren. Sie besitzt noch Kupplungsvermögen und bewahrt diese Eigenschaft monatelang. Um über ihre Natur Aufschluß zu erhalten, haben wir den mit β -Naphthol sich bildenden Farbstoff untersucht.

1 g Diazoniumsulfat wurde mit 5 g Salpetersäure (1.52) kurz aufgeköcht, bis alle Stickoxyde verjagt waren und die Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe angenommen hatte. Dann wurde mit Wasser verdünnt und der Farbstoff hergestellt. Letzterer ließ sich nach dem Abfiltrieren und Auswaschen aus Alkohol, in dem er ziemlich schwer löslich ist, krystallisieren. Er bildet in reinem Zustande rote Nadelchen, die erheblich heller gefärbt sind als der Farbstoff des Diazoniumsulfats selbst. Ein weiterer Unterschied zwischen

diesen beiden Farbstoffen tritt auch am Schmelzpunkt hervor. Der erste schmilzt bei 162—163°, also etwa 40° höher als letzterer.

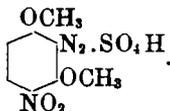
Die Analyse des Farbstoffs bestätigt diese Unterschiede und zeigt, daß die Behandlung mit Salpetersäure den Eintritt einer Nitrogruppe zur Folge hat.

0.1488 g Sbst.: 16.1 ccm feuchter N (23°, 742 mm).

$C_{18}H_{15}N_3O_5$. Ber. N 11.89. Gef. N 11.84.

Der Farbstoff fluoresciert ebenso wenig wie der nicht nitrierte.

Durch diesen Versuch ist bewiesen, daß das Diazoniumsulfat durch die Salpetersäure in ein Mononitroderivat übergeführt wurde. Die Konstitution dieses Mononitro-dimethoxy-benzoldiazoniumsulfats ist mit der größten Wahrscheinlichkeit folgende:



20. Versetzt man eine wäßrige Lösung des Diazoniumsulfats mit Bromkalium und Bromwasser, so fällt ohne weiteres ein Diazoperbromid aus, das man, aus bromhaltigem Alkohol umkrystallisiert, in Form gelber, ungefähr bei 120° unter Zersetzung schmelzender Nadelchen gewinnt. Trotz wiederholter und abgeänderter Versuche konnten wir die Substanz niemals so herstellen, daß die Analyse stimmte. Stets wurde zu wenig Brom gefunden.

0.1234 g Sbst.: 0.1684 g AgBr.

$C_8H_9N_2O_2Br_3$. Ber. Br 59.23. Gef. Br 58.00.

Frisch dargestellt, ist das Perbromid in kaltem Wasser nur wenig löslich und kuppelt nicht; wohl aber kuppeln einige Tage alte Präparate. Auch beim Kochen mit Wasser verliert das Perbromid Brom; es gibt dann mit β -Naphthol sofort den Azofarbstoff.

Das Perbromid ändert sich bei sehr langem Aufbewahren in einen roten Körper um, der nur noch sehr schwaches Kupplungsvermögen besitzt. Während diese Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur bis zu ihrer Vollendung mehr als ein halbes Jahr erfordert, vollzieht sie sich auf dem Wasserbade in einigen Stunden. Aus diesem Grunde haben wir das Trocknen des Perbromids stets bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator vorgenommen.

20. Das Diazoniumsulfat setzt sich mit einer Lösung von Kaliumkupfercyanür nicht in der bekannten Weise um. Wir stellten eine Lösung von 4.5 g Kupfervitriol, 5.5 g Cyankalium und 30 g Wasser her und ließen zu dieser auf 80—90° erhitzten Flüssigkeit eine Lösung von 5 g Diazoniumsulfat, 25 g Wasser und 3 g konzentrierter Schwefelsäure langsam zufließen. Ohne jegliche Spur einer Gasentwicklung schied sich ein gelbbrauner Körper aus,

der sich auch nicht mehr veränderte, als nachher noch $\frac{1}{4}$ Stunde zum Sieden erhitzt wurde. Der Körper wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Da wir in ihm ein Zwischenprodukt der Reaktion vermuteten, wurde er aufs neue mit einer frischen Lösung von Kaliumkupfercyanür gekocht, jedoch ohne Erfolg; das gesuchte Cyanid entstand nicht. Da er sich als kupferhaltig erwies, wurde der Kupfergehalt durch Verbrennen im Roseschen Tiegel und Glühen im Sauerstoff ermittelt.

0.2015 g Sbst.: 0.0917 g CuO.

$C_8H_9N_2O_2.CN.(CuCN)_2$. Ber. Cu 34.25. Gef. Cu 37.21.

Der Körper hat annähernd die Zusammensetzung $(CH_3O)_2C_6H_3.N_2.CN.(CuCN)_2$. Der gefundene Kupfergehalt ist zwar zu groß, was wohl davon herrühren mag, daß die Verbindung sich in keinem Mittel unverändert auflöste und daher nicht krystallisiert und gereinigt werden konnte.

Daß in diesem komplexen Kupfersalze der Diazorest noch vorhanden ist, läßt sich leicht beweisen. Das Salz löst sich beim Kochen mit Salzsäure auf, und die Flüssigkeit kuppelt mit β -Naphthol. Beim Erhitzen mit Alkali zersetzt sich das komplexe Kupfersalz unter Bildung von Resorcindimethyläther.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Umwandlung des komplexen Kupfersalzes in das Dimethoxy-benzonitril gehindert ist.

21. Ähnliche Erfahrungen machten wir, als versucht wurde, das Diazoniumsulfat zum Hydrazin zu reduzieren. Wir gaben zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 1 g Diazoniumsulfat in 7 g konzentrierter Salzsäure eine Lösung von 1.5 g Zinnchlorür in ebensoviel konzentrierter Salzsäure. Es schied sich ein hellgelber Körper aus, der zinnhaltig ist. Er löst sich beim Kochen in Salzsäure zu einer kuppelnden Flüssigkeit. Bei der Behandlung mit Natronlauge liefert er nicht das gesuchte Hydrazin, sondern zersetzt sich unter Bildung von Resorcindimethyläther.

Die in der Kälte durchgeführte Reaktion war also bei der Bildung eines zinnhaltigen Salzes stehen geblieben. Wird sie in der Wärme vorgenommen, so geht das Diazoniumsulfat in Resorcindimethyläther über, welcher beim Kochen aus der Flüssigkeit herabdestilliert. Mit konzentrierter Salzsäure allein erhitzt, gibt das Diazosalz keine Spur von Resorcindimethyläther.

22. Die Umsetzung der Diazoniumsalze mit Jodkalium verläuft ziemlich träge. Verdünnte Lösungen reagieren kaum, und auch konzentriertere bedürfen erhöhter Temperatur. Erhitzt man die vermischten, möglichst konzentrierten Lösungen zum Kochen, so entwickelt sich reichlich Stickstoff, und ein dunkles Öl scheidet sich ab.

Das Öl erstarrt beim Abkühlen zu einem festen Körper, der beim mehrmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle weiße Nadelchen vom Schmp. 103° liefert.

Die Substanz ist Jod-resorcindimethyläther. Aus 2 g Diazoniumsulfat entsteht sie in einer Ausbeute von etwa 1.5 g.

0.1606 g Subst.: 0.1433 g AgJ.

$C_8H_8JO_2$. Ber. J 48.07. Gef. J 48.21.

Der Jodresorcindimethyläther ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich, z. B. in Ligroin, Äther, Benzol, Eisessig; etwas weniger reichlich löst er sich in kaltem Alkohol. Zu Grignardschen Synthesen scheint er nicht brauchbar zu sein; die ätherische Lösung konnte bis jetzt weder mit gewöhnlichem, noch mit aktiviertem Magnesium zur Reaktion gebracht werden. Möglicherweise sind hierbei ebenfalls sterische Hinderungen mit im Spiel.

572. G. Bredig und P. F. Ripley: Kinetik der Einführung von Säuren in das Diazoessigester-molekül, besonders mit Hilfe von Neutralsalzen¹⁾.

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

I. Falsche Gleichgewichte.

(Einleitende Versuche von W. Fraenkel.)

Während eine reine, wäßrige, ungefähr $\frac{1}{1000}$ -n. Salpetersäurelösung, wie an anderer Stelle gezeigt worden ist²⁾, bei 25° eine wäßrige Diazoessigesterlösung gemäß der Reaktion von Th. Curtius



in $1\frac{1}{2}$ Stunden nach einem exakten Zeitgesetze erster Ordnung bereits um mehr als 90 % katalytisch zersetzt hat, machte W. Fraenkel³⁾ beim Studium des Einflusses von Neutralsalzen auf diese Katalyse die überraschende Beobachtung, daß dieselbe Salpetersäure (genauer 0.000909 Mol. HNO_3 pro Liter) in Gegenwart der tausendfachen Menge (0.909 Mol. KNO_3 pro Liter) ihres Neutral-

¹⁾ Auszug aus den Verhandl. des Naturhist.-med. Vereins. Heidelberg, N. F. IX, 1 [1907]. (Curtius-Festschrift.)

²⁾ W. Fraenkel, Ztschr. für physikal. Chem. 60, 202 [1907]. Dissertation, Heidelberg 1906: Zur chemischen Kinetik des Diazoessigesters.

³⁾ l. c.