

neutralisiert und heiß mit Kupferacetatlösung behandelt. Das Kupfersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die organische Säure ausgeäthert. Sie krystallisierte sogleich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und wurde nach dem Abpressen auf Ton aus Wasser, in dem sie in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert. Sie bildet feine, weiße, glänzende Prismen vom Schmp. 153—154° (Adipinsäure schmilzt bei 149—150°, ein Gemisch der beiden Säuren schmolz dagegen schon bei 120—127°).

Neben dieser Säure waren noch braune, schmierige Produkte aus dem Filtrate vom Kupfersalze zu isolieren; sie waren nicht zum Krystallisieren zu bringen.

Basel, Universitätslaboratorium II.

298. Heinrich Biltz: Über die Bromierung des Diphenylglyoxalons I.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Rimpel.)

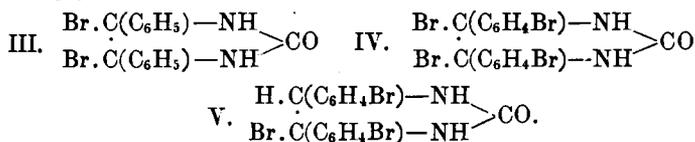
(Eingegangen am 9. Mai 1908.)

Diphenylglyoxalon I nimmt beim Kochen mit Brom und Chloroform in jedem Benzolkerne je ein Bromatom, unter Substitution in Parastellung auf und liefert Bisbromphenyl-glyoxalon II.



Die Darstellung des Bisbromphenyl-glyoxalons gelingt nur unter bestimmten Umständen; es wurden die Gründe dafür aufgedeckt und der Mechanismus der Bromierung aufgeklärt.

Diphenylglyoxalon addiert nämlich zunächst an der Doppelbindung 4.5 zwei Bromatome und liefert das in Chloroform leicht lösliche 4.5-Diphenyl-4.5-dibrom-2-oxo-tetrahydroglyoxalin III, das gegen Brom sehr unbeständig ist, indem seine zwei Phenylgruppen je ein Bromatom aufnehmen. In dem entstandenen 4.5-Bis-*p*-bromphenyl-4.5-dibrom-2-oxo-tetrahydroglyoxalin IV werden durch den bei der Bromierung entstandenen Bromwasserstoff die zwei an Stellung 4.5 stehenden Bromatome aber leicht durch Bromwasserstoff ersetzt, und es fällt als Produkt der Bromierung das in Chloroform sehr schwer lösliche 4.5-Bis-*p*-bromphenyl-4-brom-2-oxo-tetrahydroglyoxalin V aus.



Beim Erwärmen auf 100° verliert es Bromwasserstoff und geht in Bisbromphenyl-glyoxalon II über; dieses kann nunmehr ohne weitere Veränderungen zu erleiden, aus Alkohol krystallisiert werden. Versucht man, das Bromwasserstoff-Additionsprodukt V aber direkt aus Alkohol oder Eisessig zu krystallisieren, so erfolgt namentlich in letzterem Falle häufig ausgiebige Spaltung zu Dibrom-benzil und Harnstoff, wobei Reste freien Broms als Oxydationsmittel wirken.

Die eben genannten Stoffe konnten einzeln dargestellt und untersucht werden. Bisbromphenyl-glyoxalon läßt sich an den zwei Imidogruppen zu einem Diacetate acetylieren; das Diacetat läßt sich sehr leicht verseifen, entsprechend der Nachbarschaft stark negativer Gruppen. Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert den bisher nicht bekannten Bis-*p*-brombenzoyl-harnstoff, $(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CO.NH})_2\text{CO}$, der mit Alkalien zur *p*-Brombenzoesäure verseift werden konnte. Hierdurch ist die Stellung der Bromatome erwiesen. Ein zweiter Beweis liegt in der quantitativen Bildung von Dibrombenzil bei der Oxydation des Bisbromphenyl-glyoxalons mit Salpetersäure; daß das dabei entstehende Dibrombenzil eine Di-*p*-Verbindung ist, wird in der folgenden Arbeit gezeigt werden.

Bis-*p*-bromphenyl-glyoxalon.

Man erhitzt eine Lösung von 5 g Diphenylglyoxalon und 12 g Brom in 100 g Chloroform unter Rückfluß zu gelindem Sieden; bald entweicht Bromwasserstoff in Strömen; nach 20—30 Minuten erstarrt die Masse fast völlig zu einem Krystallbrei; nach weiteren 5—10 Min. läßt man abkühlen, saugt das hellbräunliche Rohprodukt ab und wäscht mit Chloroform nach. Das Filtrat enthält nur sehr wenig Bisbromphenyl-glyoxalon, sondern im wesentlichen etwas Dibrombenzil und etwas Bis-*p*-bromphenyl-acetylendiurein, deren Gewinnung nicht lohnt.

Das so erhaltene Rohprodukt ist ein lockeres Anlagerungsprodukt einer Molekel Bromwasserstoff an eine Molekel Bisbromphenyl-glyoxalon. Durch Verreiben mit heißem Wasser oder besser durch Erhitzen im Trockenschranke auf etwa 100—120° kann es leicht gespalten werden. Beim Krystallisieren aus dem fünfzigfachen Gewichte Alkohol entstehen farblose, flache, langgezogene, rechteckige Tafeln bezw. flache Prismen, häufig mit abgestumpften Ecken. Schmp. 328° (K. Th.). Ausbeute 5½—6½ g. Sollten dem Präparate gelbe, lange Nadelchen von Dibrombenzil beigemischt sein, so wäscht man diese auf dem Filter mit etwas kochendem Benzol weg; Dibrombenzil bildet sich stets, wenn das Rohprodukt vor der Krystallisation nicht sorgfältig von Brom und Bromwasserstoff befreit war; und ganz besonders wenn in diesem Falle aus Eisessig krystallisiert wird. Bisbrom-

phenyl-glyoxalon ist in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von kochendem Alkohol (Löslichkeit etwa 2.0) und kochendem Eisessig (Löslichkeit etwa 3.1) sehr schwer oder gar nicht löslich. Leicht löst es sich, wie das auch Diphenylglyoxalon tut, in heißem Alkohol nach Zugabe von Kalium- oder Natriumhydroxyd auf, wobei sich unter Ersatz eines oder beider Imidwasserstoffatome durch Alkalimetall ein Salz bildet; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser erfolgte Hydrolyse des Salzes, und Bisbromphenylglyoxalon fällt wieder aus. Flüssiges Stickstoffdioxid und konzentrierte Salpetersäure lösen es leicht unter Oxydation und Spaltung zu Dibrombenzil; diese Spaltung erfolgt quantitativ. In ganz analoger Weise wird das nicht bromierte Diphenylglyoxalon durch Salpetersäure oder durch Natriumnitrit in konzentriert-schwefelsauerer Lösung zu Benzil gespalten.

0.1628 g Sbst.: 0.2749 g CO₂, 0.0381 g H₂O. — 0.1789 g Sbst.: 0.1715 g AgBr.

C₁₅H₁₀O N₂Br₂. Ber. C 45.7, H 2.6, Br 40.5.

Gef. » 46.0, » 2.6, » 40.8.

Bisbromphenyl-glyoxalon krystallisiert aus Eisessig mit einer Molekel Essigsäure. Dieselbe Verbindung bildet sich beim Verreiben von reinem Bisbromphenyl-glyoxalon mit Eisessig, wobei man die Umwandlung am Zusammenbacken des Pulvers erkennen und unter dem Mikroskope deutlich verfolgen kann: es bilden sich feine, im Mikroskope dunkler erscheinende Nadelchen, die sich pelzig an die ursprünglichen Krystalle ansetzen und sich auf ihre Kosten vermehren. Nach etwa 24 Stunden ist die Umsetzung beendet. Der auf Ton gestrichene Brei wurde im Vakuum über Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure mehrere Tage getrocknet.

0.4429 g Sbst.: 9.8 ccm ⁿ/₁₀-NaOH.

C₁₅H₁₀ON₂Br₂ + C₂H₄O₂ Ber. Essigsäure 13.2. Gef. Essigsäure 13.3.

Diacetat. Bei mehrstündigem Kochen von 1 g Bisbromphenyl-glyoxalon mit 10 g Essigsäureanhydrid tritt allmählich Lösung ein. Aus der eingeengten Lösung krystallisiert das Acetat in schönen, rhombischen, fast rechteckig erscheinenden Tafeln, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 192—193° (K. Th.) schmelzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. In den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther, Ligroin und kaltem Alkohol ist das Acetat leicht löslich.

0.1963 g Sbst.: 10.3 ccm N (23.5°, 763.3 mm).

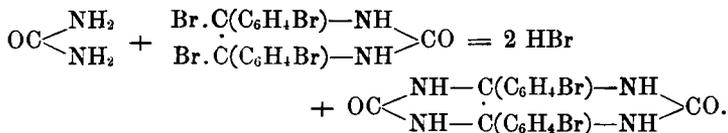
C₁₉H₁₄O₃N₂Br₂. Ber. N 5.9. Gef. N 5.9.

Mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung wird das Acetat leicht zum Ausgangsstoffe zurück verseift.

Bis-*p*-bromphenylglyoxalon-4.5-dibromid.

Diphenylglyoxalon und Bisbromphenyl-glyoxalon lösen sich in Eisessig, Chloroform oder Benzol spielend leicht, wenn etwas Brom

zugegeben wird. Ersichtlich wird Brom addiert; und zwar an der 4.5-Stelle; denn eine solche Lösung reagiert leicht mit Harnstoff unter Bildung von Bis-*p*-bromphenyl-acetylendiurein.

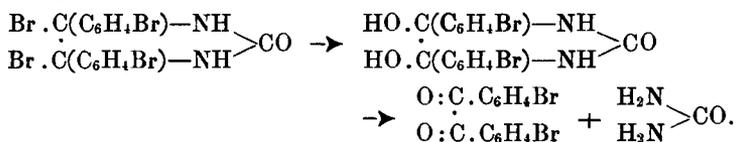


Das Additionsprodukt konnte in festem Zustande gewonnen werden, als ein Gemisch von 2 g Bisbromphenyl-glyoxalon mit 20 g Eisessig und 4 g Brom bei etwa 40° vorsichtig ohne Ankratzen der Wände gemengt wurde. Zunächst trat Lösung ein, und gleich darauf — nach etwa einer Minute — begannen sich Kryställchen auszuscheiden. Nach etwa 15 Minuten wurde der steife Brei scharf abgesaugt, eventuell mit etwas Bromäthyl gewaschen und im Vakuum über Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure getrocknet. Aus 1 g Dibromdiphenylglyoxalon wurde 1.4 g gewonnen, d. h. fast die theoretische Ausbeute. Unter dem Mikroskope sieht man rechteckige Täfelchen, häufig mit abgestumpften Ecken oder Büschel feiner Nadelchen; die Farbe ist sattgelb. Mit Wasser, namentlich mit warmem Wasser wird leicht Brom abgespalten. Mit Aceton zerfließt der Stoff; in Äther löst er sich sehr leicht; weniger leicht in Chloroform und Benzol und kaum in Ligroin. Mit Alkohol löst er sich unter Umsetzung.

0.1710 g Subst.: 0.2291 g AgBr. — 0.1678 g Subst.: 0.2256 g AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Br}_4$. Ber. Br 57.7. Gef. Br 57.3, 57.2.

Bisbromphenyl-glyoxalondibromid ließ sich außer über das Monobromid auf keine Weise glatt in Bisbromphenyl-glyoxalon überführen. Beim Verreiben mit Wasser setzte es sich damit der Hauptsache nach unter Bromwasserstoff-Abspaltung und Entfärbung zu einem farblosen Stoffe, wahrscheinlich dem Glykole um; wenigstens löste sich das Umsetzungsprodukt in Eisessig zunächst farblos, spaltete sich dann aber unter Gelbfärbung der Lösung teilweise zu Dibrombenzil und Harnstoff, welch letzterer sich mit nicht gespaltenem Glykol zum Bisbromphenyl-acetylendiurein kondensierte. Dibrombenzil und Bisbromphenyl-acetylendiurein waren die faßbaren Endprodukte. Auch mit warmem Alkohol spaltete es sich.



Beim Verreiben mit Natronlauge ging dieselbe Umsetzung vor sich, doch bildete sich daneben, zuweilen als Hauptprodukt der

Reaktion, Bisbrombenzoylharnstoff. Das erwähnte Glykol, für das eine weitere Darstellungsmethode gefunden ist, soll näher untersucht werden. Beim Krystallisieren aus Eisessig spaltete Bisbromphenylglyoxalondibromid zum Teil Brom ab und gab etwa $\frac{1}{3}$ der angewandten Menge an Bisbromphenylglyoxalon und daneben Dibrombenzil und Bisbromphenyl-acetylendiurein.

Hieraus erklärt sich, daß Bisbromphenylglyoxalon durch Bromieren von Diphenylglyoxalon in konzentrierter Schwefelsäure nicht gewonnen werden kann. Wohl bildete sich sein Dibromid und fiel beim Aufgießen auf Eis aus. Aber es zersetzte sich in der beschriebenen Weise sofort weiter, so daß als Endprodukte nur die genannten drei Umsetzungsprodukte in wechselnder Menge erhalten wurden. Analog verlief die Umsetzung, als Diphenylglyoxalon mit Brom und Wasser stehen gelassen wurde.

Von einer Isolierung des Dibromadditionsproduktes an Diphenylglyoxalon, dessen Existenz durch die leichte Löslichkeit von Diphenylglyoxalon in bromhaltigem Eisessig, Chloroform usw. erwiesen ist, wurde Abstand genommen.

4.5-Bis-*p*-bromphenyl-4-brom-2-oxo-tetrahydroglyoxalin.

Die durch diesen Namen bezeichnete Zusammensetzung entspricht dem Rohprodukte von der Darstellung des Bisbromphenyl-glyoxalons. Eine Probe wurde im Vakuumexsiccator neben angefeuchtetem Kaliumhydroxyd und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Beim Schütteln mit kaltem Wasser spaltete es bald, beim Schütteln mit Wasser von etwa 50° sofort Bromwasserstoff ab; dieser wurde titriert.

1.0610 g Sbst.: 23.3 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH. — 1.0710 g Sbst.: 23.4 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.
 $C_{15}H_{11}ON_2Br_3$. Ber. HBr 17.0. Gef. HBr 17.8, 17.7.

Völlig rein wurde derselbe Stoff in einer seiner Bildung bei der Bisbromphenyl-glyoxalon-Darstellung analogen Weise erhalten, als eine Lösung von 2.5 g Bisbromphenyl-glyoxalon, 3.5 g Brom in 40 g Chloroform mit Bromwasserstoffgas gesättigt wurde. Der Krystallbrei wurde abgesaugt, reichlich mit Chloroform gewaschen und wie oben beschrieben getrocknet.

0.7484 g Sbst.: 15.5 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.
 $C_{15}H_{11}ON_2Br_3$. Ber. HBr 17.0. Gef. HBr 16.8.

Der Stoff besteht aus hellbräunlichen, feinen Prismen, die im zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen sich bei etwa 240° zersetzten, nachdem schon einige Grade vorher Sintern begonnen hatte. Beim Aufkochen mit Xylol verliert er schnell Bromwasserstoff und wird farblos. Langsamer spaltet sich Bromwasserstoff beim Kochen mit Eisessig, Alkohol oder Äther ab; aus der so erhaltenen Alkohol-

oder Eisessiglösung krystallisierte beim Abkühlen Bisbromphenylglyoxalon.

4.5-Diphenyl-4-brom-2-oxo-tetrahydroglyoxalin.

In gleicher Weise läßt sich eine Molekel Bromwasserstoff an Diphenylglyoxalon anlagern, wenn eine eiskalt bereitete Lösung von 2 g Diphenylglyoxalon und 3 g Brom in 25 g Chloroform sofort mit Bromwasserstoff gesättigt wird. Der sattgelbe Stoff löst sich in Alkohol und Aceton sehr leicht, leicht in Äther und Chloroform und nicht in Benzol und Ligroin. Mit kaltem Wasser spaltet er bald, mit warmem sofort Bromwasserstoff ab. Es gelang so nicht, ihn rein zu gewinnen, da das Brom trotz allen Kühlens schon bei der kurzen Zeit der Darstellung substituierend in die Phenylgruppen eingreift. Die durch Titration ausgeführten Analysen stimmten deshalb nur mäßig.

0.3784 g Sbst.: 12.8 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH. — 0.4360 g Sbst.: 15.1 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

$C_{15}H_{13}ON_2Br$. Ber. HBr 25.5. Gef. HBr 27.4, 28.0.

Schließlich wurde folgende einfache Methode gefunden, den Stoff rein zu gewinnen. Ein Gemisch von Diphenylglyoxalon und Chloroform wird bei Zimmertemperatur mit trockenem Bromwasserstoff gesättigt; dabei bildet sich eine klare Lösung, die beim Kühlen mit Eis und Zugabe von Ligroin Krystalle absondert. Diese erweisen sich unter dem Mikroskope als farblose oder fast farblose, schräg abgeschnittene Prismen. Aus 2 g Diphenylglyoxalon und 40 g Chloroform wurden 2.3 g gewonnen.

0.3078 g Sbst.: 9.7 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH. — 0.3059 g Sbst.: 9.55 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

$C_{15}H_{13}ON_2Br$. Ber. HBr 25.5. Gef. HBr 25.5, 25.3.

Bis-*p*-brombenzoyl-harnstoff.

Eine kochende Lösung von 0.5 g Bisbromphenyl-glyoxalon in Eisessig wurde mit einer heißen Lösung von 0.2—0.3 g Chromsäureanhydrid in Eisessig versetzt. Sofort begann sich der auch in kochendem Eisessig schwer lösliche Bisbrombenzoyl-harnstoff auszuschcheiden. Nach einigem Kochen und darauf folgendem Abkühlen war die Abscheidung quantitativ und rein. Sie konnte aus viel Eisessig (Löslichkeit bei Siedehitze etwa 0.5) umkrystallisiert werden zu langen verfilzten Nadeln. Schmelzen fand bei schneller Temperatursteigerung bei 250° (K. Th.), bei langsamer Temperatursteigerung bei 245—247° (K. Th.), in beiden Fällen nicht ganz scharf und unter Zersetzung statt. Dabei bildete sich das von Schöpff¹⁾ näher untersuchte *p*-Brombenzonitril.

¹⁾ M. Schöpff, diese Berichte 23, 3437 [1890].

0.1889 g Sbst.: 0.1658 g AgBr. — 0.1566 g Sbst.: 9.1 ccm N (23°, 761.8 mm).

$C_{15}H_{10}O_3N_2Br_2$. Ber Br 37.5, N 6.6.

Gef. » 37.3, » 6.6.

Bisbrombenzoyl-harnstoff ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer oder gar nicht löslich; in Eisessig löst er sich, wie gesagt, schwer, in Nitrobenzol leicht. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung wird er leicht verseift; die beim Ansäuern sich abscheidende *p*-Brombenzoesäure war sofort fast rein und schmolz bei 247°. Aus dem Entstehen von *p*-Brombenzoesäure folgt die Parastellung der Bromatome im Dibromdiphenylglyoxalon.

Bisbrombenzoyl-harnstoff bildet sich ferner bei der Oxydation des Bisbromphenyl-glyoxalons mit Natriumhypobromit. Eine Probe Bisbromphenyl-glyoxalon wurde mit Eisessig und Brom gelöst, die Lösung mit Wasser gefällt, und die Fällung sofort mit 2-n. Natronlauge verrieben. Krystallisieren aus Eisessig lieferte in reichlicher Ausbeute Bisbrombenzoyl-harnstoff.

Reduktion von Bisbromphenyl-glyoxalon mit Natrium und Alkohol.

Entsprechend den in anderen Fällen gemachten Beobachtungen von Stepanow¹⁾ wird dem Bisbromphenyl-glyoxalon das Brom durch Natrium und Alkohol entzogen und durch Wasserstoff ersetzt, wobei gleichzeitig zwei weitere Wasserstoffatome in 4.5-Stellung aufgenommen werden. Über das dabei entstehende 4.5-Diphenyl-2-oxotetrahydroglyoxalin wird demnächst näher berichtet werden.

2 g Bisbromphenyl-glyoxalon wurden in 60 g siedendem Alkohol mit 8 g Natrium schnell reduziert. Die nach Zusatz von Wasser und Neutralisieren mit Salzsäure erhaltene Fällung wurde aus Eisessig krystallisiert. Die Kryställchen schmolzen bei 292—293° (K. Th.) ohne Zersetzung, erwiesen sich als bromfrei und als identisch mit dem auf anderem Wege erhaltenen Diphenyl-dihydroglyoxalon. Die Ausbeute betrug 1 g, kam also der theoretischen Ausbeute nahe.

Hrn. Dr. Rimpel habe ich für seine Hilfe bei dieser Untersuchung herzlichen Dank zu sagen.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ A. Stepanow, diese Berichte **39**, 4056 [1906].