

299. Heinrich Biltz: Über die Bromierung des Diphenylglyoxalons. II.

(Eingegangen am 9. Mai 1908.)

Die Bromierung des Diphenylglyoxalons wurde auf meine Veranlassung zuerst von Hrn. Dr. Edlefsen studiert. Er verwandte als Lösungsmittel Eisessig, da Eisessig als das einzige indifferente Lösungsmittel erschien, in dem Diphenylglyoxalon sich leidlich reichlich löste. Statt des erwarteten Bromierungsprodukts wurde dabei ein in Eisessig sehr wenig löslicher, gelber Stoff erhalten, der sich als Dibrombenzil erwies; seine Ausbeute konnte durch Wasserzugabe vermehrt werden. Aus der Mutterlauge kam ein farbloser, hochschmelzender Stoff, der nach dem Verhalten und der Analyse Bisbromphenyl-acetylendiurein zu sein schien; doch gelang es zunächst nicht, diesen Stoff völlig rein zu erhalten. Die Fortsetzung der Untersuchung, an der sich Hr. Dr. Rimpel beteiligte, ergab, daß dem Rohdiurein ein zweiter Stoff von ähnlichen Lösungsverhältnissen in geringer Menge beigemischt war, der sich durch Natronlauge ausziehen ließ. Er wurde neuerdings als 5.5-Bis-*p*-bromphenyl-hydantoin¹⁾ aufgeklärt.

p,p-Dibrom-benzil.

Eine Lösung von 5 g Diphenylglyoxalon und 20 g Brom in 125 g Eisessig wurde in einem Rundkolben mit angeschmolzenem, 60—70 cm langem Steigrohr lebhaft gekocht, wobei weiße Bromwasserstoffdämpfe entwichen. Nach 1¼ Stunde wurden zu der hellroten Lösung 10 ccm Wasser gegeben, worauf sofort reichliche Abscheidung gelber Krystallnadeln begann. Nach weiteren 10 Minuten Kochens wurde die Masse erkalten gelassen, die Krystalle dann abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert; lange, flache Nadeln mit abgeschrägtem oder dachförmigem Ende. Ausbeute etwa 5½ g. Schmp. 228—229° (K. Th.) ohne Zersetzung.

0.3791 g Sbst.: 0.6346 g CO₂, 0.0776 g H₂O. — 0.1897 g Sbst.: 0.1939 g AgBr. — 0.2987 g Sbst.: 0.3054 g AgBr.

C₁₄H₈O₂Br₂. Ber. C 45.7, H 2.2 Br 43.5.

Gef. » 45.7, » 2.3, » 43.5, 43.5.

Dibrombenzil, das durch diese Umsetzung ein leicht zugänglicher Stoff geworden ist, ist in den meisten Lösungsmitteln sehr wenig löslich. In kochendem Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigsäureäthylester löst es sich nur sehr wenig; etwas mehr in kochendem

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte **41**, 1379 [1908]; vgl. auch A. Angeli, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**, I, 311 [1908].

Eisessig (Löslichkeit 2.2), während bei Zimmertemperatur die Löslichkeit nur etwa 0.05 beträgt, und in Essigsäureanhydrid; am reichlichsten löst es sich, allerdings auch noch ziemlich wenig, in kochendem Benzol, aus dem es bequem umzukrystallisieren ist, und in dessen Homologen. Auch kochende, verdünnte Natronlauge nimmt etwas auf. In Brom löst es sich, wird aber weder durch mehrtägiges Stehen der Lösung noch durch wiederholtes Abrauchen verändert.

Es gelang nicht, durch direktes Bromieren von Benzil oder Benzoin Dibrombenzil zu erhalten. Ersteres verändert sich mit Brom und Eisessig weder beim Stehen noch beim Kochen, letzteres wird im wesentlichen zu Benzil oxydiert. Wird Harnstoff hinzugesetzt, so bildet sich in guter Ausbeute das gleich zu beschreibende Bisbromphenylacetylendiurein.

Über das Verhalten des Dibrombenzils zu alkoholischem Kaliumhydroxyd wurde Folgendes festgestellt. Wird eine Probe Dibrombenzil mit wasserfreiem Alkohol und einem Stückchen Kalium- oder Natriumhydroxyd¹⁾ gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit bald blau, bei weiterem Kochen violettstichig-blau, violett, grauviolett, tiefgrau und schließlich braun; auf Zusatz von wenig Wasser erhält man nun eine rote Lösung, die auf weiteren Wasserzusatz matt-hellrot wird; beim Ansäuern fällt ein heller Niederschlag aus, der sich im Alkaliüberschusse wieder löst. Nimmt man gewöhnlichen 94-prozentigen Alkohol zu dem Versuche, so erhält man zunächst ebenfalls eine rein blaue Lösung, die beim Einkochen aber vorübergehend grünlich und dann gelb bis gelbbraun und auf Wasserzusatz farblos wird; beim Ansäuern fällt ein farbloser Niederschlag aus.

Wird eine kochende, alkoholische Lösung von Dibrombenzil mit einigen Tropfen wäßriger oder alkoholischer Kalium- oder Natriumhydroxydlösung²⁾ versetzt, so tritt bei weiterem Kochen nach etwa $\frac{1}{4}$ Minute Entfärbung und bald darauf eine tiefe Blaufärbung, die beim Einkochen der Lösung längere Zeit bleibt, auf. Schließlich wird die Farbe violettstichig und dann purpurrot; auf Wasserzusatz trübt sich die Lösung und bleibt matt-purpurfarben. *p*-Dichlorbenzil färbt nach Hantzsch³⁾ bei der gleichen Reaktion purpurrot. Beim Stehenlassen von Dibrombenzil mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung bei Zimmertemperatur bildet sich langsam eine gelbe Lösung, aus der beim Ansäuern ein langsam erstarrendes Öl sich abscheidet; hierüber sind weitere Versuche im Gange.

¹⁾ C. Liebermann, J. Homeyer, diese Berichte **12**, 1975 [1879].

²⁾ R. Scholl, diese Berichte **18**, 865 [1885].

³⁾ A. Hantzsch, W. H. Glower, diese Berichte **40**, 1520 [1907].

Über Derivate des Dibrombenzils, deren eine Reihe hergestellt ist, wird demnächst berichtet werden.

Oxydation des Dibrom-benzils.

Eine warme Lösung von 1.5 g Dibrombenzil in Eisessig wurde portionsweise mit 1.5 g Chromsäureanhydrid versetzt, wobei jedesmal heftige Einwirkung erfolgte. Zuletzt wurde einige Minuten gekocht. Die durch Eingießen in Wasser erzeugte Fällung wurde aus Eisessig oder Alkohol krystallisiert; es kamen 1.4—1.5 g farblose, flache Blättchen, die sich in jeder Hinsicht mit *p*-Brom-benzoesäure identisch erwiesen. Schmp. 259—260° (K. Th.). Sublimierbar. In wäßriger Natriumcarbonatlösung löslich.

0.2959 g Subst.: 0.4526 g CO₂, 0.0677 g H₂O. — 0.1569 g Sbst.: 0.1469 g AgBr.

C₇H₅O₂Br. Ber. C 41.8, H 2.5, Br 39.8.
Gef. » 41.7, » 2.6, » 39.8.

Durch diese quantitative Bildung von *p*-Brombenzoesäure ist die Para-Stellung der Bromatome im Dibrombenzil erwiesen.

Bis-*p*-bromphenyl-acetylendiurein.

Aus der Eisessig-Mutterlauge, aus der das Dibrombenzil auskrystallisiert war, schied sich auf Wasserzusatz ein farbloser Stoff ab, der sich aus Eisessig umkrystallisieren ließ; die Ausbeute schwankte zwischen 3 und 4 g. Durch Auswaschen mit kochendem Benzol konnten geringe Beimengungen von Dibrombenzil entfernt werden. Der durch nochmaliges bezw. mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigte Stoff zersetzte sich im Schmelzpunktröhrchen bei etwa 355°, war in Eisessig leicht, in Alkohol und Aceton wenig und in den übrigen Lösungsmitteln kaum oder gar nicht löslich. Die Analyse gab wechselnde Werte, z. B. C 43.5, H 2.8, Br 33.7, Br 37.8, N 12.4, N 11.4, — Werte, die sich der Zusammensetzung eines Bisbromphenyl-acetylendiureins nähern (C₁₆H₁₂O₂N₄Br₂: Ber. C 42.5, H 2.7, N 12.4, Br 35.4); doch waren die Präparate zweifellos noch nicht rein. Schließlich zeigte sich, daß sich eine Reinigung der Präparate durch Verreiben mit Natronlauge, Verdünnen mit kochendem Wasser, Absaugen und eventuell Wiederholen der Operation bewerkstelligen ließ. Der alkalische Auszug ließ beim Ansäuern etwa 1 g eines weißen Niederschlages fallen, der sich neuerdings¹⁾ als 5.5-Bis-*p*-bromphenyl-hydantoin herausgestellt hat. Das so gereinigte Bisbromphenyl-acetylendiurein erwies sich nach Krystallisation aus Eisessig als rein.

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte 41, 1387 [1908].

0.1917 g Sbst.: 0.2970 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.1906 g Sbst.: 0.1560 g AgBr. — 0.1748 g Sbst.: 0.1425 g AgBr. — 0.1639 g Sbst.: 17.7 ccm N (21°, 759.4 mm).

C₁₆H₁₂O₂N₄Br₂. Ber. C 42.5, H 2.7, Br 35.4, N 12.4.
Gef. » 42.3, » 2.9, » 34.8, 34.7, » 12.3.

Reines Bisbromphenyl-acetylendiurein zersetzte sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen auf 360° nach 1—2 Minuten unter Dunkelfärbung; bei sehr langsamer Temperatursteigerung konnten niedrigere Zersetzungsprodukte gefunden werden.

Wie auch bei anderen Acetylendiureinen ist die Krystallform nicht charakteristisch; sie wechselt mit den Bedingungen der Krystallabscheidung. Bei sehr schneller Krystallisation erhält man Büschel haarförmiger, gewundener, unter dem Mikroskope häufig nicht farblos, sondern gelbstichig erscheinender Krystallfäden. Bei etwas langsamerer Abscheidung entstanden elliptische oder lanzettliche Blättchen und bei langsamer Krystallisation reiner Präparate flache, dünne Tafeln mit schräger (Rhomben) oder dachförmiger Endigung; diese Tafeln erhält man besonders schön und sehr dünn, wenn der konzentrierten, heißen Eisessiglösung vor der Krystallisation kochender Alkohol in gleichem bis doppeltem Raunteile zugefügt wird. Häufig ist Zwillings- und Vierlingsbildung zu beobachten. Vielfach beobachtet man, daß die in der Mutterlauge unter dem Mikroskop zunächst ganz klar und farblos erscheinenden Krystalle bei erneuter Betrachtung des getrockneten Präparates auch nach Benetzung mit Eisessig oder Alkohol getrübt aussehen; sie zeigen kleine Risse und erscheinen infolgedessen auch nicht mehr ganz farblos.

Aus bromhaltigem Eisessig krystallisiert das Diurein in gelben oder gelbroten Krystallen, die viel Brom eingeschlossen enthalten; beim Erhitzen auf 100° verlieren nur die dünnsten Krystalltafeln ihr eingeschlossenes Brom vollständig; die derben Krystalle werden dabei nur heller und erst bei 125° farblos.

Bis-*p*-bromphenyl-acetylendiurein ließ sich nicht acetylieren: beim Kochen mit Essigsäureanhydrid löste es sich kaum; wurde Natriumacetat zugesetzt, so trat allerdings langsam Lösung ein, aber es war kein Acetat zu gewinnen; ebenso wenig beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohre auf 180—200°. Der Grund hierfür ist verständlich: die Acetylierbarkeit der Imidogruppen nimmt ab mit steigender Zahl und steigender Aktivität der benachbarten negativen Gruppen. So gibt Acetylendiurein ein Tetraacetat¹⁾, Diphenyl-acetylendiurein ein Diacetat²⁾ und Bisbromphenyl-acetylendiurein gar kein Acetat mehr. Daneben kommen allerdings auch sterische Hinderungen in Frage³⁾.

Bisbromphenyl-acetylendiurein ist sehr beständig. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich und wird aus der Lösung durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Auch wenn Natriumnitrit zu

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte 40, 4810 [1907].

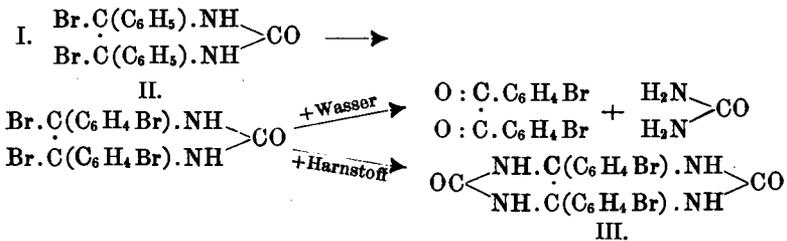
²⁾ A. Angeli, Gazz. chim. Ital. 19, 563 [1899].

³⁾ H. Biltz, diese Berichte 40, 4808 [1907].

der Lösung in Eisessig oder in konzentrierter Schwefelsäure gegeben wird, verändert es sich nicht. Erwärmen mit wäßriger oder alkoholischer Kaliumhydroxydlösung, welche letztere es — offenbar unter Salzbildung — löst, greift es kaum merklich an; im ersteren Falle entweicht ein wenig Ammoniak. Durch fünfständiges Erwärmen mit Brom auf dem Wasserbade ist weder Zersetzung noch weitere Bromierung zu erreichen. Dagegen löst rauchende Salpetersäure den Stoff unter lebhafter Einwirkung. Die Aufarbeitung der mit Wasser erhaltenen Fällung und des Filtrates von dieser Fällung gab zahlreiche Krystallfraktionen, von deren Aufklärung abgesehen wurde.

Erklärung des Vorganges bei der Bromierung.

Die Entstehung von Dibrombenzil und Bisbromphenyl-acetylendiurein bei der beschriebenen Bromierung des Diphenylglyoxalons erklärt sich folgendermaßen. Diphenylglyoxalon löst sich in Eisessig auf Bromzusatz zu 4.5-Diphenylglyoxalon-4.5-dibromid (I); dieses reagiert mit Brom sofort unter Substitution¹⁾ und gibt das in der vorhergehenden Arbeit näher beschriebene 4.5-Bis-*p*-bromphenylglyoxalon-4.5-dibromid (II). Und das spaltet sich in Gegenwart von Bromwasserstoff auf Wasserzusatz zu Dibrombenzil und Harnstoff, welche letzterer sich mit nicht verändertem 4.5-Bisbromphenylglyoxalon-4.5-dibromid zu Bisbromphenyl-acetylendiurein (III) umsetzt.



Die einzelnen Stadien der Umsetzung lassen sich leicht realisieren, wie teils in der vorhergehenden Arbeit, teils im Folgenden gezeigt ist. Bemerkte sei, daß, während Benzil und Harnstoff sich nur schwer

¹⁾ Im Gegensatz zu dieser leichten Bromsubstitution ist bemerkenswert, daß sich Diphenyl-acetylendiurein gar nicht oder nur äußerst schwer bromieren läßt. Nach mehrständigem Kochen mit Brom in Eisessiglösung wurde es unverändert zurückerhalten. Ließ man es einige Wochen mit Brom ohne weiteres Lösungsmittel stehen, so hatte sich ein kleiner Anteil bromiert; doch gelang eine Trennung von der nicht veränderten Hauptmenge nicht. Die leicht erfolgende Bromsubstitution des Diphenylglyoxalon-4.5-dibromids muß also mit dem Vorhandensein von Bromatomen in 4.5-Stellung zusammenhängen.

zum Diphenyl-acetylendiurein kondensieren, die Bildung des Bisbromphenyl-acetylendiureins wesentlich leichter vor sich geht. Es ist anzunehmen, daß das durch Eintritt von zwei Bromatomen stärker saure Dibrombenzil bzw. Bisbromphenyl-glyoxalondibromid sich leichter mit dem basischen Harnstoffe umsetzen als das weniger saure Benzil. Hieraus erklärt sich die Bildung von Bisbromphenyl-acetylendiurein bei zahlreichen Umsetzungen, bei denen Harnstoff, Brom und benzil-ähnliche Stoffe in Reaktion kommen. So bildet es sich:

1. Aus Dibrombenzil und Harnstoff. Bei vorsichtigem Verschmelzen kleiner Proben von Dibrombenzil und Harnstoff bildeten sich zunächst zwei Schichten, die sich bei öfterem Durchschütteln schließlich unter Entfärbung mischten. Nach dem Erkalten wurde das gepulverte Schmelzgut mit Wasser ausgekocht, mit Natriumhydroxydlösung ausgezogen und aus Eisessig krystallisiert. Ausbeute etwa 40—50 %, auf das angewandte Dibrombenzil bezogen. Zersetzungspunkt 360° nach einer Minute. In etwa gleicher Ausbeute wurde der Stoff erhalten bei etwa sechsstündigem Kochen von Dibrombenzil und Harnstoff in Eisessiglösung und entsprechendem Aufarbeiten des mit Wasser gefällten Rohprodukts; nicht in Umsetzung getretenes Dibrombenzil konnte leicht durch Auskochen mit Benzol entfernt werden.

2. Aus Bisbromphenyl-glyoxalon, Harnstoff und Brom. Eine Lösung von 0.5 g Bisbromphenyl-glyoxalon, 1 g Harnstoff, etwas Brom in 20 g Eisessig wurde eine Stunde gekocht. Aus der auf die Hälfte eingekochten Lösung krystallisierte ein Rohprodukt von Bisbromphenyl-acetylendiurein, das aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Ausbeute 0.5 g.

3. Aus Diphenyl-glyoxalon, Harnstoff und Brom. Die Ausbeute an Bisbromphenyl-acetylendiurein bei der ursprünglichen Methode der Bromierung von Diphenylglyoxalon in Eisessiglösung läßt sich durch Zugabe von Harnstoff erheblich steigern, weil dieser mit dem gebildeten Bisbromphenyl-glyoxalon-4.5-dibromid reagiert, ehe es sich zu Dibrombenzil und Harnstoff spaltet. So wurden bei zweieinhalbstündigem Kochen einer Lösung von 5 g Diphenylglyoxalon, 5 g Harnstoff, 20 g Brom in 100 g Eisessig 5—6 g Bisbromphenyl-acetylendiurein erhalten, aber kein Dibrombenzil.

4. Aus Benzoin, Harnstoff und Brom. Da Benzoin und Harnstoff sich beim Kochen ihrer Lösung in Eisessig zu Diphenylglyoxalon vereinen, so kann eine Mischung von Benzoin und Harnstoff bei der Synthese 3 statt des fertigen Diphenylglyoxalons verwandt werden. Und damit ergibt sich die bequemste Darstellungsmethode von Bisbromphenyl-acetylendiurein. 5 g Benzoin,

8 g Harnstoff, 100 g Eisessig und 20 g Brom werden etwa 2 Stunden gekocht, wobei schon nach einer Stunde Diurein-Abscheidung beginnt. Aufarbeitung des mit Wasser gefällten Rohprodukts wie oben. Ausbeute etwa 5 g.

5. Aus Benzil, Harnstoff und Brom in Eisessiglösung. Aus den genannten Stoffen bildet sich bei mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur in reichlicher Ausbeute unser Diurein; aus 2 g Benzil werden 2.3 g Diurein erhalten.

Versuche über die Spaltung des Bisbromphenyl-glyoxalons.

Bei den beschriebenen Versuchen war die Neigung des Bisbromphenyl-glyoxalons zutage getreten, sich in Gegenwart von Wasser und Halogenwasserstoffsäure zu spalten. Nähere Versuche zeigten, daß eine Spaltung zu Dibrombenzoin und Harnstoff nicht zu erzielen ist; vielmehr spaltet sich die Molekel nur, wenn Brom oder andere oxydierende Mittel zugegen sind, die die Bildung von Dibrombenzil ermöglichen.

1.5 g Bisbromphenyl-glyoxalon werden mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure während dreier Stunden auf 160—170° im Rohre erhitzt. Durch Ausziehen des Umsetzungsproduktes mit Benzol werden 0.25 g Dibrombenzil isoliert; der Rest war unverändertes Bisbromphenyl-glyoxalon. Vermutlich hat der Luftinhalt des Rohres als Oxydationsmittel die Bildung der geringen Menge Dibrombenzil veranlaßt. Bei mehrstündigem Kochen von Bisbromphenyl-glyoxalon mit bromwasserstoffgesättigtem Eisessig bildete sich keine Spur Dibrombenzil, sondern das Bisbromphenyl-glyoxalon wurde unverändert zurückerhalten.

Als aber 1 g Bisbromphenyl-glyoxalon mit 2 g Brom, 20 g Eisessig und 5 g Wasser gekocht wurden, bildete sich schon nach wenigen Minuten eine reichliche Dibrombenzilausscheidung. Nach einstündigem Kochen wurden aus der auf lauwarm abgekühlten Mischung 0.65 g Dibrombenzil abfiltriert; das Filtrat gab 0.3 g Bisbromphenyl-acetylendiurein und 0.15 g Bisbromphenyl-hydantoin. Über die oxydierende Spaltung des Bisbromphenyl-glyoxalons mit Salpetersäure ist in der vorhergehenden Arbeit berichtet worden.

Ich danke Hrn. Dr. Rimpel bestens für seine Mitarbeit an dieser Untersuchung.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.