

mit aromatischen Aldehyden zur Seite, welche z. B. auch ausbleibt, wenn sich benachbart zur Ketongruppe ein Alkylrest im Kern befindet. Wie mit Hilfe von Aldehyden (besonders bequem mit Hilfe von *m*-Nitrobenzaldehyd) sich nachweisen ließ, daß das käufliche, aus *o*-Kresol dargestellte *o*-Methyl-cyclohexanon durch kleine, bis zu 5 % betragende Mengen Cyclohexanon verunreinigt ist, so ließ sich auch mit Hilfe von Diphenylmethandimethyldihydrazin eine etwa ebenso viel betragende Verunreinigung feststellen, nur scheint dieselbe in der gerade untersuchten Portion nicht aus reinem Cyclohexanon, sondern — dem Schmelzpunkt der in geringer Menge abgeschiedenen Carbazolverbindung nach (190—210° unscharf) — auch aus *m*-Methylcyclohexanon bestanden zu haben.

Es sei bemerkt, daß Methyl-phenyl-hydrazin dem Diphenylmethan-dihydrazin ähnlich, aber langsamer reagiert und unter Ammoniak-bspaltung ölige, in Alkohol leicht lösliche, zur Charakteristik cyclischer Ketone ganz ungeeignete Carbazolderivate liefert. Was endlich das Verhalten fünfgliedriger Ketone betrifft, so tritt die Reaktion viel träger ein: schon Cyclopentanon reagiert bei Gegenwart von Schwefelsäure mit dem Diphenylmethandihydrazin erst bei längerem Stehen unter Bildung von Ammoniak. Dabei wird auch ein fester Körper abgesetzt, welcher aber nicht einheitlich ist, keinen konstanten Schmelzpunkt besitzt und mehr Stickstoff aufweist, als für ein den Dicarbazolen ähnliches Ringprodukt zu erwarten wäre. Beim Erwärmen wird — offenbar wegen der Neigung des Cyclopentanons zu Selbstkondensationen — ein harziges, dunkles Produkt gebildet. Die Angliederung zweier Indol- und zweier fünfgliederigen Kohlenstoffringe an den Diphenylmethan-komplex scheint also auf Schwierigkeiten zu stoßen.

440. Carl Bülow und Herm. Schmachtenberg: Bromierungsversuche mit Diazobenzolperbromiden.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 8. Juli 1908.)

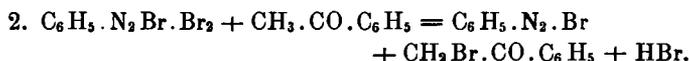
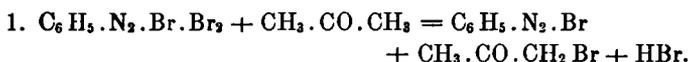
Schon durch die Untersuchungen von Peter Griess¹⁾ ist bekannt geworden, daß Diazobenzolperbromid, $C_6H_5N_2Br.Br_2$, durch fortgesetzte Behandlung mit trockenem Äther zwei Atome Brom verliert und in Benzoldiazoniumbromid übergeht. Aus diesem Grunde »möchte er es mit den Hyperjodiden des Tetraäthylammo-

¹⁾ Peter Griess, Ann. d. Chem. 137, 50 [1866].

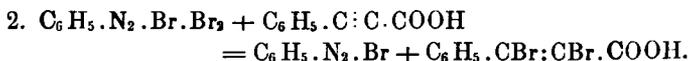
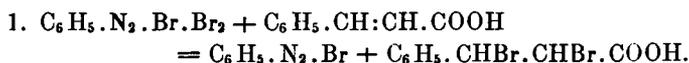
niums und ähnlicher Verbindungen vergleichen^a. Bamberger¹⁾ aber faßt es als Tribromphenylhydrazin, $C_6H_5.NBr.NBr_2$, auf, weil es sich durch Alkali in Nitrosobenzol und Diazobenzolsäure umsetzt.

Diese Anschauung hat man jedoch verlassen und die Verbindung in die Klasse der salzartigen Perhaloide mit fünfwertigem *N*-Atom eingereiht, da es, diesen ähnlich, als Benzoldiazoniumbromid plus freies Brom reagiert²⁾.

Von der gleichen Anschauung ausgehend, begannen wir im Jahre 1906 das Perbromid nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Wir fanden zunächst, daß es sich bei niedriger Temperatur in Aceton und Acetophenon glatt auflöst; dann aber scheidet sich aus der Lösung plötzlich — unter Entwicklung von Bromwasserstoff — ein Brei blättriger Krystalle reinen Benzoldiazoniumbromids ab, während gleichzeitig der furchtbare, schon in allergeringsten Mengen zu Tränen reizende Geruch des Monobromacetons, bezw. -acetophenons auftritt. Da die Ausbeute an bromwasserstoffsauerm Salz quantitativ ist, so verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichungen:



Die bromierende Wirkung des Perbromids konnten wir fernerhin erweisen, als wir es, unter geeigneten Bedingungen, auf eine eisessigsäure Lösung ungesättigter Verbindungen einwirken ließen. Auf diesem Wege führten wir Zimtsäure, Zimtsäureäthylester und Phenylpropionsäure in ihre Dibromadditionsprodukte über. Bei gewöhnlicher Temperatur dauert die Reaktion achtundvierzig Stunden, beim Erhitzen auf dem Wasserbade verläuft sie aber schon in ungefähr dreißig Minuten.



Selbstverständlich erleidet das primär entstehende Benzoldiazoniumbromid in diesen Fällen weitere, nach bekanntem Schema verlaufende Umsetzungen.

¹⁾ Bamberger, diese Berichte **27**, 1273 [1894].

²⁾ Dimroth, diese Berichte **40**, 2386 [1907].

Läßt man Perbromid auf eine alkoholische Lösung von Anilin einwirken, so verhält es sich als Phenyldiazoniumbromid; denn es entsteht in Hauptreaktion, neben dem bromwasserstoffsäuren Salz der Base, Diazoamidobenzol. Außerdem aber isolierten wir geringe Mengen von Amidoazobenzol und Tribromphenol.

Zur Verallgemeinerung der beschriebenen Untersuchungsergebnisse stellten wir analoge Bromierungsversuche mit dem Acetyl-*p*-amidobenzoldiazoniumperbromid aus Monoacetyl-*p*-phenylendiamin an. Die Endresultate sind mut. mut. die gleichen. Indessen unterscheidet sich das dabei auftretende Acetyl-*p*-amidobenzoldiazoniumbromid von Phenyldiazoniumbromid dadurch, daß es vergleichsweise ein recht beständiger Körper ist. Er kann im Exsiccator über Chlorcalcium monatelang gefahrlos und ohne Zersetzung zu erleiden aufbewahrt werden, Eigenschaften die er nur der paraständigen Acetyl-amidogruppe verdanken kann.

Experimenteller Teil.

Diazobenzolperbromid.

Wir erhielten das Diazobenzolperbromid in einer Ausbeute von 99.3 % der Theorie unter Innehaltung der folgenden Mischungsverhältnisse:

5 g Anilin, gemischt mit 15 g konzentrierter Salzsäure und 30 g zerstoßenem Eis, werden mittels einer abgekühlten Lösung von 5 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser plus 2 Tropfen Salzsäure diazotiert und unter Turbinieren und Außenkühlung die Lösung von 14.85 g Brom und 8.9 g Bromkalium in 17.8 ccm Wasser hinzugegeben. Das krystallinische Perbromid wurde zunächst mit Wasser gewaschen, dann abgontscht, und das Salz zunächst mit kleinen Mengen abs. Alkohol, dann mit Äther ausgespült. Da es nur in völlig trockenem Zustande lange haltbar ist, trockneten wir es zwei Stunden lang bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur und bewahren es dann im unevakuierten Exsiccator über Chlorcalcium auf. Freiwillige Zersetzung eines so bereiteten und im Dunkeln aufbewahrten Präparates haben wir nicht beobachtet.

Läßt man 5 g Diazobenzolperbromid in einem nur lose bedeckten Becherglase stehen, so ist es nach 4—5 Tagen zu einer violetten, nach Phenol riechenden Masse zerflossen, auf der zahlreiche weiße Krystalle sitzen. Nach 14 Tagen ist die Umsetzung eine vollständige. Das Ganze besteht aus einem Filz feiner, langer Nadeln, die aus Wasser umkrystallisiert weiß und seidenglänzend werden. Das Präparat schmilzt bei 92° und zeigt auch sonst die Eigenschaften des Tribromphenols. Reinausbeute: 1.8 g.

0.1123 g Sbst.: 0.1917 g AgBr.

$C_6H_2Br_3.OH$. Ber. Br 72.50. Gef. Br 72.64.

Die Zersetzung an feuchter Luft ist also folgendermaßen verlaufen:
 $3 \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}_3 + 3 \text{H} \cdot \text{OH} = \text{C}_6 \text{H}_2 \text{Br}_3 \cdot \text{OH} + 2 \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{OH} + 6 \text{HBr} + 6 \text{N}.$

Einwirkung von Diazobenzolperbromid.

1. Auf Aceton.

a) Bei Zimmertemperatur: 5 g Perbromid wurden auf einmal zu 7 ccm Aceton von 11.5° hinzugegeben. Es löst sich ziemlich schnell zu einer völlig klaren, dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit auf. Als ihre Temperatur langsam 14.9° erreicht hatte, setzte plötzlich eine lebhafte Reaktion ein; es entwickelten sich, indem die ganze Lösung zu einem hellgelblich gefärbten Brei glänzender Krystallblättchen erstarrte, Ströme von Bromwasserstoff, während gleichzeitig eine furchtbar stechend riechende, zu Tränen reizende Verbindung entstand. Dabei stieg die Temperatur rasch bis auf 53° . Die ausgeschiedene Verbindung wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen.

b) Bei niedriger Temperatur. 7 g Aceton wurden auf 1.1° abgekühlt, dann 5 g Perbromid hinzugegeben. Die Temperatur fiel danach auf 0.2° . Während sich letzteres langsam auflöste, stieg wieder das Thermometer. Auch in diesem Falle begann die Ausscheidung des krystallinischen Körpers bei 14.9° . Maximaltemperatur durch ständige Kühlung heruntergedrückt: 23° .

Die nach beiden Methoden gewonnenen, im Exsiccator getrockneten Verbindungen schmelzen bei 109° unter Zersetzung. Eine Brom- und Stickstoffbestimmung und ihre chemischen Eigenschaften charakterisieren sie als Phenyl Diazoniumbromid. Während indessen Peter Griess¹⁾ von seinem Bromwasserstoff-Diazobenzol, das er durch Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Diazoamidobenzol erhalten hatte, aussagt, daß es »beim Erhitzen, durch Druck und Reibung beinahe ebenso heftig als das Salpetersäure-Diazobenzol explodiert und ohne Veränderung zu erfahren nur kurze Zeit aufbewahrt werden kann«, zeigt unser Präparat eine ganz bedeutend größere Beständigkeit. Wir haben nicht nur größere Mengen (5–6 g) längere Zeit im braunen Exsiccator über Chlorcalcium konserviert, sondern es auch nach der Methode von Dumas verbrennen können.

0.416 g Sbst.: 0.422 g AgBr. — 0.221 g Sbst.: 0.2245 g AgBr. —
 0.125 g Sbst.: 14.6 ccm N (15° , 737 mm). — 0.143 g Sbst.: 18.7 ccm N (17° , 737 mm).

$\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \text{Br}$. Ber. N 15.10, Br 43.24.
 Gef. » 15.08, 14.93, » 43.17, 43.23.

Zur Entfernung überschüssigen Acetons wurde die vom Krystallbrei abgesaugte Flüssigkeit mit Wasser versetzt, das bromhaltige Öl mit Äther ausgezogen, der Extrakt mittels Chlorcalcium getrocknet, und das Lösungsmittel langsam verdunstet. Der Rückstand zersetzte sich am Licht indessen bald unter Entwicklung von Bromwasserstoff,

¹⁾ Peter Griess, Ann. d. Chem. 137, 48 [1866].

wurde schwarz und verharzte. Alle diese Eigenschaften charakterisieren die Flüssigkeit als Monobromaceton. Rein erhält man es, wenn man das gelbe Filtrat mehrere Male mit sehr verdünnter Sodaauslösung wäscht und den Rest dann der Wasserdampfdestillation unterwirft. »Dabei geht das Monobromaceton teilweise unzersetzt als hellgelbes Öl über, das sich an der Luft, selbst unter Lichtabschluß, schnell violett färbt ¹⁾.«

2. Auf Acetophenon.

Reaktionsbedingungen wie beim Aceton. Resultat: Bildung von Phenylldiazoniumbromid und Monobromacetophenon.

3. Auf Zimtsäure.

1.48 g Zimtsäure wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und zur Solution 3.48 g Diazobenzolperbromid hinzugegeben. Nach und nach geht das Perbromid in Lösung. Verdünnt man später mit Wasser, so scheiden sich weiße Nadeln aus, die, aus Weingeist umkrystallisiert, bei 195–197° schmelzen.

Wendet man Benzol als Lösungsmittel an, so verläuft die Reaktion zwar bedeutend langsamer, aber analog. Das Endprodukt ist, neben den bekannten Zersetzungsprodukten des Phenylldiazoniumbromids, Dibromhydrozimtsäure mit allen ihren bekannten, charakteristischen Eigentümlichkeiten.

0.189 g Sbst.: 0.2298 g AgBr.

$C_9H_8O_2Br_2$. Ber. Br 51.91. Gef. Br 51.74.

4. Auf Zimtsäureäthylester.

Zu einer Lösung von 3.5 g Zimtsäureäthylester in 50 ccm Eisessig gaben wir 6.9 g Diazobenzolperbromid. Die Reaktion verlief bei gewöhnlicher Temperatur langsam; erst nach 48 Stunden war alles Perbromid gelöst. Dann verdünnten wir die Säure bis zur deutlichen Trübung und schüttelten nun die Flüssigkeit wiederholt mit Äther aus. Aus dem getrockneten Extrakt schieden sich beim Abdunstenlassen große, derbe Prismen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 75° schmelzen. Dieser Befund und eine Brombestimmung charakterisieren den Körper als Dibromhydrozimtsäure-äthylester.

0.0967 g Sbst.: 0.1090 g AgBr.

$C_{11}H_{12}O_2Br_2$. Ber. Br 47.62. Gef. Br 47.97.

¹⁾ Linnemann, Ann. d. Chem. 125, 311.

5. Auf Phenylpropiolsäure.

1.46 g Phenylpropiolsäure werden in 50 cm Benzol gelöst und 3.5 g fein verriebenes Diazobenzolperbromid hinzugeschüttet. Es löst sich bei Zimmertemperatur langsam auf. Setzt man dann genügend Äther hinzu, so scheiden sich schneeweiße Krystallblättchen aus, die beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen, bei 109° unter Zersetzung schmelzen, 43.53 % Brom enthielten und sich dadurch als Phenyl Diazoniumbromid kennzeichneten.

Erwärmten wir zur Zersetzung des letzteren die Benzollösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so färbte sie sich tiefdunkelbraun und hinterließ nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein braunes Öl, aus dem sich nach 24 Stunden eine schön krystallinische Verbindung abgeschieden hatte: Geringe Mengen tafelförmiger Krystalle der α -Säure, überwiegend aber gelbe, derbe Prismen der β -Dibromzimtsäure. Sie schmelzen bei 100° (diese Berichte 25, 2665 [1892]).

0.1508 g Sbst.: 0.1851 g AgBr.

$C_9H_6O_2Br_2$. Ber. Br 52.25. Gef. Br 52.23.

Acetyl-*p*-amido-diazobenzolperbromid,
 $CH_3.CO.NH.C_6H_4.N_2Br.Br_2$.

Die Methode von Silberrad und Smart¹⁾ zur Darstellung des Acetyl-*p*-amidodiazobenzolperbromids haben wir insofern abgeändert, als wir in die aus 78 g *p*-Amidoacetanilid gewonnene Diazoniumsalzlösung langsam 42 ccm Brom und 50 g Bromkalium in 100 ccm Wasser gelöst eintrugen. Das anfangs sich harzig abscheidende Perbromid wird bald fest. Schnell arbeitend, kann man das Rohprodukt aus siedendem Alkohol umkrystallisieren, wobei allerdings geringe Verluste durch Zersetzung der Verbindung unvermeidlich sind. Reinausbeute 82 % der Theorie.

Dieses Perbromid besitzt einen relativ hohen Grad von Beständigkeit, so lange es in einer wasserfreien Atmosphäre aufbewahrt wird. Aber selbst wenn man es an feuchter Luft offen liegen läßt, verliert es erst im Laufe mehrerer Wochen zwei Atome Brom, um in das recht stabile, noch nicht beschriebene Acetyl-*p*-amidobenzoldiazoniumbromid überzugehen. Dieses Salz läßt sich im Exsiccator über Calciumchlorid vorzüglich aufbewahren, ist relativ beständig gegen Druck, äußerst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Erhitzt man das Bromid auf dem Platinblech, so verpufft es, indessen nicht im entferntesten

¹⁾ Silberrad und Smart, Journ. Chem. Soc. 89, I, 170—171.

mit der furchtbaren Heftigkeit des Phenyl Diazoniumnitrats. Die Bromanalyse stimmt auf die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$.

0.1098 g Sbst.: 0.0849 g AgBr.

Ber. Br 33.05. Gef. Br 32.94.

Die Beständigkeit des Acetyl-*p*-amidobenzoldiazoniumbromids wird durch folgenden Versuch erwiesen. 5 g Acetyl-*p*-amidodiazobenzolperbromid wurden mit 25 ccm Wasser übergossen und dann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade langsam eingedampft. Die anfangs klare, braunrote Lösung trübt sich nach etwa 10 Minuten. Den rückständigen, schwarzbraunen Rest zogen wir mit siedendem Alkohol aus. Als wir dann den abgekühlten Extrakt mit Äther versetzten, fiel reines Acetyl-*p*-amidophenyldiazoniumbromid in feinen, weißen Nadeln aus, die umkrystallisiert bei 116° schmolzen.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Wasser nur sehr langsam auf das Perbromid ein. Als es nach drei Monaten verdunstet war, bestand der Rest zum größten Teil aus Diazoniumbromid, das nach einmaligem Umkrystallisieren in schmelzpunktreiner Form erhalten wurde.

Einwirkung von Acetyl-*p*-amido-diazobenzolperbromid

1. Auf Aceton: 5 g Acetyl-*p*-amidodiazobenzolperbromid lösen sich in 10 ccm Aceton bei gewöhnlicher Temperatur zunächst klar auf. Dann steigt das eingeführte Thermometer im Laufe von 10 Minuten auf 20°. Hat es diese Höhe erreicht, so beginnt plötzlich die Ausscheidung eines dicken Krystallbreies, während die Temperatur in die Höhe schnellt. Man darf sie indessen nicht über 55° gehen lassen, da man sonst ein harziges, dunkles Reaktionsprodukt erhält. Gleichzeitig treten die beißenden, zu Thränen reizenden Dämpfe des Monobromacetons auf. Der abgenutzte, mit Alkohol und Äther gewaschene, dann umkrystallisierte Niederschlag ist reines Acetyl-*p*-amidophenyldiazoniumbromid vom Schmp. 116°.

2. Auf Acetophenon. Resultat: Diazoniumbromid und Monobromacetophenon.

3. Auf Zimtsäure: 0.37 g Zimtsäure wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und 1 g Acetyl-*p*-amidoazobenzolperbromid hinzugegeben. Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich die Bildung der Dibromhydrozimtsäure nur langsam, erhitzt man die Lösung aber auf dem Wasserbade, so ist die Reaktion nach 15 Minuten beendet. Verdünnt man die tiefrot gefärbte Flüssigkeit mit Wasser, so krystallisiert die gebromte Säure aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren erhielten wir 0.6 g = 78 % der Theorie schmelzpunktreiner Substanz: 196°.

0.1948 g Sbst.: 0.2372 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 51.91. Gef. Br 51.82.

4. Auf Zimtsäureester. Resultat: Dibromhydrozimtsäureäthylester. Verfahren: analog vorstehendem.

0.1467 g Sbst.: 0.1641 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 47.62. Gef. Br 47.60.

5. Auf Phenylpropiolsäure. 1.46 g Phenylpropiolsäure müssen mit 4.1 g Acetyl-*p*-amidodiazobenzolperbromid und 50 ccm Benzol 8 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt werden. Es entstehen dabei α - und β -Dibromzimtsäure. Sie werden isoliert nach dem im vorangehenden Kapitel beschriebenen Verfahren.

0.1645 g Sbst.: 0.2016 g AgBr.

$C_9H_6O_2Br_2$. Ber. Br 52.25. Gef. Br 52.15.

Einwirkung von Diazobenzolperbromid auf Anilin.

5 ccm Anilin wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und langsam, unter Vermeidung stärkerer Temperaturerhöhung, 2 g Diazobenzolperbromid in kleinen Portionen zugegeben. Während sich geringe Mengen von Stickstoff entwickeln, färbt sich die alkoholische Lösung intensiv rot. Als wir sie nach mehreren Stunden mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzten und dann über Nacht stehen ließen, hatten sich am nächsten Morgen feine Krystallnadelchen abgeschieden. Sie wurden abgenutscht, gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und dann aus Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute 1.1 g: feine, goldglänzende Blättchen, die bei 98° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung und alle Eigenschaften kennzeichnen den Körper als Diazoamidobenzol.

0.0912 g Sbst.: 17 ccm N (10°, 739 mm).

$C_{12}H_{11}N_3$. Ber. N 21.32. Gef. N 21.37.

Daneben wurden in geringen Mengen nachgewiesen Tribromphenol, bromwasserstoffsäures Anilin und ein wenig Amidoazobenzolhydrobromid.

441. K. Fries und E. Hempelmann:

Über Ketochloride aus 1-Methyl-2-naphthol und ihre Beziehung zu den β -Naphthochinolen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 10. Juli 1908.)

Zincke und Kegel¹⁾ haben vor vielen Jahren gezeigt, daß die substituierende Wirkung des Chlors beim β -Naphthol, in auffallendem Gegensatz zu der des Broms, sich ausschließlich auf das der Hydroxylgruppe benachbarte α -ständige Wasserstoffatom beschränkt. Die weitere Einwirkung des Halogens auf das 1-Chlor-2-naphthol führte zu Ketochloriden, die sich vom Dihydro- bzw. Tetrahydro-naphthalin ableiten.

¹⁾ Diese Berichte **21**, 1048, 3378, 3540 [1888]; **22**, 1024 [1889].