

Reduktion der Verbindung $C_{11}H_{12}ON_2$ mit Phenylhydrazin zum Dimethyl-phenyl-glyoxalin.

1 g der wasserfreien Verbindung $C_{11}H_{12}ON_2$ wird mit 2 g im Vakuum frisch destilliertem Phenylhydrazin etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang vorsichtig auf $200-210^\circ$ erbitzt. Die Substanz löst sich zunächst mit gelber Farbe, aber bald setzt unter starkem Aufschäumen eine lebhaft Gasentwicklung ein, die nach Ablauf der erwähnten Zeit aufhört. Die noch heiße Flüssigkeit wird mit dem gleichen Volumen heißen Benzols vermischt und gibt dann sofort eine Krystallisation, deren Abscheidung durch Kühlen in Eis vervollständigt wird. Sie wird dann abgesaugt, mit Benzol gewaschen und auf Ton abgepreßt. Sie bildet dann ein weißes Krystallpulver, dessen Menge 0.9 g beträgt und dessen Schmelzpunkt nach vorübergehender, allmählicher Bräunung bei 238° liegt. Zur völligen Reinigung wurde die Substanz aus siedendem Toluol umkrystallisiert.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Formiat dargestellt, das, aus Amylformiat umkrystallisiert, schöne, fast weiße, bei $160-161^\circ$ schmelzende Krystallblättchen bildet. An der Identität mit dem Dimethyl-phenyl glyoxalin ist sonach nicht zu zweifeln.

8. A. Wohl: Bromierung ungesättigter Verbindungen mit N-Brom-acetamid, ein Beitrag zur Lehre vom Verlauf chemischer Vorgänge.

[Mitteilung aus d. Organ. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingegangen am 19. September 1919.)

Die schon von Kekulé ausgesprochene, in den Arbeiten Michaels seit 1899 mit großem Nachdruck vertretene Auffassung, daß der Substitution vielfach Additionen vorangehen, ist, wie zahlreiche Äußerungen zeigen, im letzten Jahrzehnt zu ziemlich allgemeiner Annahme gelangt. Man hat sich aber bisher wenig mit der Frage beschäftigt, welche Kräfte für das erste Zusammentreffen der Reaktionsteilnehmer zu einem großen Molekül bestimmend sind, und noch weniger ist versucht worden, die Umstände, die als reaktionserschwerend oder reaktionserleichternd empirisch erkannt sind, danach zu sondern und zu ordnen, ob die erschwerende oder erleichternde Wirkung sich auf die erste Anlagerung oder die nachfolgende Umordnung des Gebildes bezieht.

Eine zweite, hierher gehörige Frage ist die nach der Art der Anlagerung, insbesondere danach, ob die einer Dissoziation fähigen

Reaktionsteilnehmer von vornherein als dissoziierte Atome oder als ungespaltene Moleküle zur Wirkung kommen.

In der Literatur findet man darüber keine einheitlichen Ansichten. Vielfach wird die Addition von Halogen oder Halogenverbindungen mit freien Halogenatomen formuliert¹⁾, also z. B. die Addition von $\text{Br} + \text{Br}$ an die Kohlenstoffdoppelbindung; bei Einwirkung von unterchloriger Säure wird die Addition der Spaltungsstücke .OH und Cl , bei Cyanbromid die Addition von .CN und Br . usw., vorausgesetzt entsprechend der Substitutionstheorie, nach der sich bei Nitrierung .OH und .NO_2 an die Doppelbindungen des Benzols anlagern sollen.

Michael spricht 1903 gelegentlich von molekularer Anlagerung von Brom als erster Stufe²⁾, nimmt aber 1906 bei unterchloriger Säure doch wieder primäre Anlagerung der Ionen .H und .OCl und exotherme Umlagerung des zuerst entstandenen Unterchlorigsäureesters an³⁾.

Straus wies 1909 darauf hin, daß molekulare Addition der Halogene der primäre, Dissoziation und Umlagerung die sekundären Vorgänge sein könnten⁴⁾. Er hält es für schwierig, aber nicht aussichtslos, dafür experimentelles Material zu beschaffen, ist aber nicht darauf zurückgekommen.

Ähnlich äußert sich 1912 Tschitschibabin, der primäre Bindung des Brommoleküls an ein einzelnes, ungesättigtes Atom nach $\text{CH}_2\text{:CH}_2\dots\text{Br}_2$ und dann Umlagerung, also zeitliche Getrenntheit der Anlagerung an beide Kohlenstoffatome voraussetzt⁵⁾.

Es handelt sich dabei immer um die Frage der Erklärung von 1.2- bzw. 1.4-Addition bei konjugierten Doppelbindungen. Entscheidende Gründe für die erörterten Annahmen sind in keinem Falle gebracht worden.

Zur näheren Verfolgung dieser Überlegungen habe ich vielfach nach Vorgängen gesucht, bei denen der Verlauf eine sichere Entscheidung darüber geben kann, ob tatsächlich eine primäre Anlagerung stattfindet und ob sie molekular oder atomar verläuft. Ein solcher

¹⁾ Vergl. z. B. Bruner, C. 1902, I 1312; Hantzsch, B. 38, 2163 [1905]; v. Braun, B. 41, 2110 [1908]; Bülow und Schmachtenberg, B. 41, 2607 [1908]; Wieland, B. 43, 609 [1910].

²⁾ J. pr. [2] 68, 512 [1903].

³⁾ B. 39, 2158 [1906].

⁴⁾ B. 42, 2873 [1909].

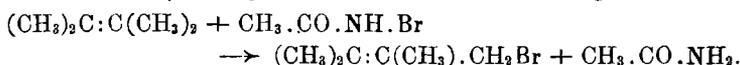
⁵⁾ J. pr. [2] 86, 394 [1912]; vergl. auch Reich, J. pr. [2] 90, 178 [1914]. Reddelien, J. pr. [2] 91, 221 [1915].

Vorgang, die Bromierung ungesättigter Verbindungen mittels *N*-Brom-acetamids, wird nachstehend beschrieben.

Soweit ich finden kann, ist eine unmittelbare Bromsubstitution am Kohlenstoff ungesättigter Verbindungen anstelle der Aufnahme zweier Bromatome durch die Doppelbindung bisher nicht beobachtet oder zum mindesten als solche nicht erkannt worden.

Man weiß, daß *N*-Brom-acetamid sich leicht nach mannigfachen Richtungen hin zersetzen kann. Bei diesen Zersetzungen tritt auch besonders bei höherer Temperatur freies Brom auf. Wenn aber freies Brom unter Wasserausschluß¹⁾ auf ungesättigte Verbindungen, insbesondere auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe einwirkt, so entsteht eine Bibromverbindung, und diese Bibromverbindungen sind unter den obwaltenden Reaktionsbedingungen durchaus beständig. Der nachfolgende Übergang in eine bromierte, ungesättigte Verbindung müßte, wenn er von selbst vor sich ginge, an dem Auftreten von Bromwasserstoff erkannt werden; tatsächlich tritt er meist überhaupt nur unter Einwirkung stark Bromwasserstoff abspaltender Mittel, z. B. alkoholischer Kalilauge, ein.

Die Reaktion des Brom-acetamids erfolgt aber, wie sich ergab, mit Tetramethyl-äthylen z. B. nach der Gleichung:

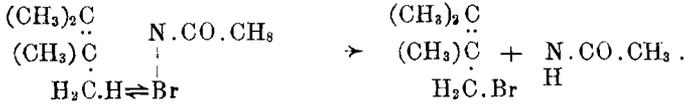


Es erfolgt bei guter Kühlung keine oder nur ganz verschwindende Dissoziation des Brom-acetamids in den benutzten Lösungsmitteln, hauptsächlich Äther und Aceton. Bromwasserstoff ist nicht nachzuweisen.

Dieser Vorgang kann nun auf keine Weise so gedeutet werden, daß die Molekülbruchstücke Br. und .NH.CO.CH₃ sich an die beiden C-Atome der Doppelbindung anlagern; denn aus einem acetylierten Bromamin würde sich allenfalls Bromwasserstoff, aber nicht Acetamid abspalten. Außerdem zeigt der Verlauf beim Trimethyl-äthylen wie beim Tetramethyl-äthylen, daß auch das Brom gar nicht einmal an eins der ungesättigten C-Atome tritt. Es bleibt also nur die Deutung, daß die erste Anlagerung durch Nebenvalenzen am Brom-acetamid und dem einen oder beiden der ungesättigten (dreiwertigen) C-Atome des Kohlenwasserstoffs vermittelt wird. Aus dem unbeständigen Gebilde mit der lockersten Bindung zwischen Br und N tritt dann die Gruppe .NH.CO.CH₃ zusammen mit dem beweglichsten Wasserstoff als Acetamid aus, nachdem das Brom und dieser

¹⁾ In verdünnter wäßriger Lösung kommt auch das Auftreten von HOBr und deren Addition in Frage; vergl. R. 35, 313 [1916].

Wasserstoff, dem Neutralisationsgesetz folgend, zuvor ihre Plätze vertauscht hatten:



Die Lage der punktierten Linie soll andeuten, daß nach meiner Ansicht die besonders hohe Additionsfähigkeit des Bromacetamids auf der Verknüpfung, dem räumlichen Nebeneinander der beiden Affinitätsfelder der ungesättigten negativen Atome $\ddot{\text{N}} \cdot \ddot{\text{Br}}$ beruht, ebenso wie die hohe Additionsfähigkeit des Hydroxylamins, $\text{H}_2\ddot{\text{N}} \cdot \ddot{\text{O}}\text{H}$, des Hydrazins, $\text{H}_2\ddot{\text{N}} \cdot \ddot{\text{N}}\text{H}_2$, der salpetrigen Säure, $\text{HO} \cdot \ddot{\text{N}}\ddot{\text{O}}$, der schwefligen Säure, $(\text{HO})_2\ddot{\text{S}}\ddot{\text{O}}$, der Blausäure, $\text{HN} : \ddot{\text{C}}$ usw¹⁾. Verbindungen ohne diese Verknüpfung, wie Hydrazoniumsalze, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}^2)$, sind z. B. gegen Aldehyde vollkommen indifferent.

Bei der Bromierung des Trimethyl-äthylens findet sofort eine weitergehende Bromierung statt; man erhält ausschließlich ein Dibromprodukt von der Formel $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2$. Der Vorgang verläuft in diesem Falle, wenn man durch genügende Verdünnung und Kühlung die Reaktion mäßigt, z. B. in Äther, so daß sich Acetamid abscheidet, und die bromierte ungesättigte Verbindung in Lösung bleibt. Eine Monobromverbindung war auch nicht nachzuweisen, als in der Kälte auf 4 Mol. Trimethyl-äthylen nur 1 Mol. Brom-acetamid zur Wirkung kam, das in 5 Anteilen in Abständen von je 24 Stunden eingetragen wurde. Andererseits kann man die Bildung eines Additionsproduktes aus gleichen Molen Brom-acetamid und Trimethyl-äthylen leicht nachweisen, wenn man unter guter Kühlung die Komponenten bei Gegenwart von Äther in diesem Verhältnis zusammenbringt. Die Anlagerung gibt sich dadurch zu erkennen, daß das in Äther schwer lösliche Brom-acetamid plötzlich in Lösung geht, und daß sich am Boden ein in Äther schwer lösliches Öl abscheidet. Gießt man den Äther ab, so erfolgt eine energische Reaktion innerhalb des öligen Anlagerungsproduktes, gerade so als ob Brom-acetamid und Trimethyl-äthylen ohne Verdünnungsmittel zusammenge-

¹⁾ Auf Konjugation der Kohlenstoffdoppelbindung mit den Nebenvalenzen eines daran gebundenen negativen Atoms haben Decker (B. 38, 1495 [1905]) und v. Auwers (B. 47, 1285 [1914]) hingewiesen.

²⁾ Daß hier nicht etwa die Additionsfähigkeit des Jods das Störende ist, wurde durch das gleiche Verhalten der diesbezüglichen Fluoride nachgewiesen; ich werde über diese Untersuchung demnächst berichten.

bracht werden. Der abgegossene Äther gibt so gut wie keine Reaktion mehr auf ungesättigte Kohlenstoffbindung, auch die Reaktion mit Jodkalium-Stärke-Papier ist sehr abgeschwächt. Beim Erwärmen des Äthers tritt keine sichtbare Reaktion ein; der Äther enthält also nur Spuren Trimethyl-äthylen und Bromacetamid, beide befinden sich so gut wie vollständig in dem Anlagerungsprodukt. Beim Eindunsten des Äthers bleiben demnach auch nur ganz geringe Mengen eines Rückstandes übrig.

Es liegt hier also der Fall vor, daß nicht das bei tiefer Temperatur beständige Additionsprodukt selbst, sondern ein nicht faßbarer Anteil in dem bei Temperaturerhöhung daraus entstandenen Gemenge den Substitutionsvorgang bestimmt.

Im Tetramethyl-äthylen sind alle Wasserstoffatome gleichartig gebunden, im Trimethyl-äthylen ist primärer und tertiärer Wasserstoff, und es war deshalb von Interesse, zu prüfen, wo der Ersatz stattfindet. Es ergab sich, daß das tertiäre Wasserstoffatom bei dem Vorgang nicht angegriffen wird, das Brom tritt somit überhaupt nicht an die ungesättigten C-Atome, sondern wie beim Tetramethyl-äthylen in die Methylgruppe. Das ergibt sich schon daraus, daß beim Trimethyl-äthylen kein Monoprodukt erhalten wird, während das Bromamylen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CBr}\cdot\text{CH}_3$, eine ganz beständige, unzersetzt bei 119° siedende Flüssigkeit darstellt¹⁾, die von Bromacetamid sehr viel schwerer angegriffen wird und dann ein Dibromprodukt von ganz anderem Siedepunkt und wesentlich anderem Geruch liefert. Dieses Bromamylen kann also nicht Zwischenprodukt sein.

Für die primäre Anlagerung ist danach das Zusammenwirken der Brom-Stickstoff-Nebervalenzen und der Kohlenstoffdoppelbindung bestimmend, für den weiteren Verlauf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome. Nach bekannter Gesetzmäßigkeit lockert die Doppelbindung den Wasserstoff am benachbarten Kohlenstoff, hier also in den Methylgruppen des Tri- bzw. Tetramethyl-äthylens.

Alle weiteren Ergebnisse, die bei Bromierungsversuchen mit Bromacetamid erhalten wurden, ordnen sich zwanglos unter den eben erörterten Gesichtspunkt ein; es erweisen sich als unangreifbar alle nach der üblichen Auffassung gesättigten Verbindungen, außer tertiärem Butylbromid, und eine Reihe im üblichen Sinne ungesättigter Verbindungen, bei denen die Bedingungen leichter Anlagerung oder der bewegliche Wasserstoff fehlt, so also Äthylbromid, Isopropylbromid, Äthylenbromid, Benzylbromid, Malonester und die

¹⁾ Bauer, A. 120, 170, gibt für ein nicht ganz reines Produkt $100-110^\circ$ an.

ungesättigten Verbindungen Äthylen, Acetylen, ferner Malein- und Fumarsäure, Zimtsäure, Zimtsäure-äthylester und Zimt- aldehyd.

Bei den ersten 5 Verbindungen fehlt die Anlagerungsmöglichkeit. Für Malonester habe ich früher gelegentlich nachgewiesen, daß er im Gegensatz zum Acetessigester gegen Permanganat indifferent ist, also keine merklichen Mengen Enol enthält¹⁾. Das ist später von K. H. Meyer²⁾ durch Brom-Titration bestätigt worden. Hier versagt also die Reaktion trotz der bekannten Beweglichkeit des Wasser- stoffs. Sie kann aber herheigeführt werden, wenn ein Derivat der Malonsäure zur Anwendung kommt, bei dem irgend eine hinzu- kommende Atomgruppe die primäre Bindung vermittelt. Das Amid der Estersäure, $C_2H_5OOC.CH_2.CO.NH_2$, das aus Cyan-essigsäure leicht erhältlich und in Aceton leicht löslich ist, geht beim Stehen in der Kälte mit Brom-acetamid in Acetonlösung glatt in die bromierte Verbindung $C_2H_5OOC.CHBr.CO.NH_2$ über. Natürlich ist hier das N-Atom die Stelle der primären Anlagerung. Es bildet sich — dafür spricht die vorübergehend auftretende Gelbfärbung — ein Bromstickstoffprodukt mit N^V , in dem sich dann die Umlagerung des Br vom N zum C (intramolekulare Substitution) vollzieht. Ähn- liche Umlagerungen³⁾ sind ja schon oft beobachtet worden, sie können vielfach als ganz normale Anlagerungsreaktionen eingeordnet werden. Es besteht zwischen diesen intramolekularen Anlagerungen und den normalen intermolekularen Reaktionen eigentlich kein an- derer Unterschied, als die größere Beständigkeit des Zwischenprodukts im ersteren Falle.

Die Indifferenz von Äthylen und Acetylen ist leicht verständ- lich. Sie enthalten keinen reaktiv beeinflussten Wasserstoff, so daß eine primär entstehende Anlagerungsverbindung nicht durch weitere Umsetzung aus dem Gleichgewichte ausscheidet. Dasselbe gilt für die ungesättigten Verbindungen Fumar- und Maleinsäure, Zimtsäure, Zimtsäureester und Zimtsäurealdehyd. Hier kommt noch die be- kannte Erschwerung der Addition negativer Atome hinzu, dadurch, daß die ungesättigten Kohlenstoffatome schon negative Substituenten tragen⁴⁾. Dagegen werden ähnlich leicht wie die methylierten Äthy- lene Acetessigester, Phenol und etwas schwerer Anisol von Brom-acetamid bromiert. Bei den ersten beiden Verbindungen ist die

¹⁾ B. 40, 2284 [1907].

²⁾ B. 45, 2865 [1912].

³⁾ Vergl. z. B. B. 28, 3266 [1895] und bez. des Verlaufes C. 1907, II 311 und 1064; ferner Wieland, B. 43, 702 [1910].

⁴⁾ H. Bauer und H. Moser, B. 40, 918 [1907]; K. A. Hofmann und H. Kirmreuther, B. 42, 4485 [1909].

anlagerungsfähige Phenol-Doppelbindung mit ihrem bekannten, besonders reaktiven Einfluß wirksam¹⁾. Ist der Wasserstoff durch Methyl ersetzt, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend vermindert, wie das Verhalten des Anisols zeigt.

Von Interesse ist auch, daß sich zum Unterschied von den oben genannten primären und sekundären Bromverbindungen das tertiäre Butylbromid glatt mit Brom-acetamid bromieren läßt. Die Bindung des Broms an ein quartäres Kohlenstoffatom hat stets zur Folge, daß die Additionsfähigkeit des Halogens fast vollständig erhalten bleibt, wie die leichte Umsetzung dieser tertiären Halogenide mit allen möglichen Reagenzien zeigt²⁾. Im oben erörterten Sinne wirkt also das tertiäre Butylbromid durch Verknüpfung des gleichsam ungesättigten quartären, d. i. wasserstofffreien C-Atoms und der freien Nebenvalezen des Broms wie eine stark additionsfähige Verbindung und dadurch wird die primäre Anlagerung herbeigeführt.

Ebenso erweisen sich Styrol, Crotonsäure, Cyan-essig-ester, Aldehyd, Ameisensäure und Ameisensäureester als leicht in der Kälte angreifbar. Der Verlauf des Vorganges ist aber in diesen Fällen noch nicht genauer untersucht.

Man wird auf Grund der vorstehenden Ergebnisse auch für die Wirkung der Halogene, wie der unterchlorigen Säure auf ungesättigte Verbindungen die oben erörterte primäre Anlagerung der ungespaltenen Molekeln für weitaus wahrscheinlicher halten, als Addition der einzelnen Halogenatome; auch Br.Br und H.Ö.Cl zeigen ja verknüpfte Nebenvalezen, die eine primäre Addition begünstigen. Die gelegentlich beobachtete Bildung von Substitutionsprodukten neben oder an Stelle³⁾ gesättigter Additionsprodukte findet dann durch den oben dargelegten Reaktionsverlauf ihre einfache Erklärung. Weiteres darüber soll an anderer Stelle erörtert werden.

Versuche,

ausgeführt von Dr.-Ing. Bahlau⁴⁾, Dr.-Ing. Ganguin⁵⁾ und Dr.-Ing. Momber⁶⁾.

Brom-acetamid wurde nach den Angaben von Behrend und Schreiber⁷⁾ dargestellt; bei der Extraktion mit Benzol wird die Ausbeute durch feines Pulvern der Masse erhöht. Aus Benzol um-

¹⁾ K. H. Meyer, A. **398**, 74 [1913].

²⁾ Vergl. z. B. A. Werner, B. **39**, 1285 [1906].

³⁾ Vergl. z. B. B. **37**, 228 [1904].

⁴⁾ Diplomarbeit, Juli 1913.

⁵⁾ Dissertation, Danzig, Febr. 1917.

⁶⁾ Versuch mit dem Halbamid des Malonesters, 1917. ⁷⁾ A. **318**, 373.

krystallisiert und mit etwas Petroläther gewaschen, schmilzt das Bromacetamid bei 108° . Für die Bromierungsversuche wurde stets ein rein weißes Produkt vom Schmp. 108° benutzt und, wenn es sich bei längerem Aufbewahren im Eisschrank gelblich gefärbt hatte, von neuem aus Benzol umkrystallisiert. Als Verdünnungsmittel beim Bromieren diente Äther; Bromacetamid ist darin an sich nicht löslich, bei der Reaktion geht aber das zunächst ungelöste Bromacetamid in Lösung, und Acetamid scheidet sich aus. In anderen Fällen wurde Aceton verwendet, das Bromacetamid reichlich löst, ohne in der Kälte selbst davon merklich bromiert zu werden, etwas mehr beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur. Im allgemeinen wurde dann, sobald die Reaktion mit Jodkalium-Stärke-Papier verschwunden war, unter Zugabe von Äther Acetamid durch Ausschütteln mit Natriumcarbonatlösung und Waschen mit Wasser entfernt, die wasserunlösliche Schicht mit Natriumsulfat getrocknet und durch fraktionierte Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe das bromierte Produkt gewonnen.

Wird Bromacetamid ohne Verdünnungsmittel mit leicht bromierbaren Stoffen zusammengebracht, so tritt unter starker Erwärmung Dunkelfärbung und stürmische Zersetzung ein, wobei auch das noch nicht angegriffene Bromacetamid unter Bromabspaltung zersetzt wird. Es wurde deshalb stets bei Gegenwart eines Verdünnungsmittels entweder unter Eiskühlung oder bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet.

Bromierung des Trimethyl-äthylens.

50 g Trimethyläthylen in 200 ccm Äther wurde unter Kühlung mit 100 g Bromacetamid versetzt und in den Eisschrank gebracht. Am nächsten Tage war Bromacetamid verbraucht, Jodkalium-Stärke-Papier wurde nicht mehr gefärbt. Bromwasserstoff war nicht bzw. nur in Spuren nachweisbar. Die Destillation bei 18.8 mm Druck lieferte 40 g vom Sdp. $45-60^{\circ}$, daraus wurden dann 10 g einer Fraktion von $49-52\frac{1}{2}^{\circ}$ bei $13\frac{1}{2}$ mm Druck erhalten. Der Bromgehalt 67.62 % (berechnet 70.14 %) wies auf ein Dibromprodukt hin; es waren aber anscheinend noch höher bromierte Trimethyläthylene entstanden, die sich bei dem Druck von 12 mm nicht mehr unzersetzt destillieren ließen. Außerdem tritt starke Polymerisation ein, die die Fraktionierung unregelmäßig gestaltet und die Ausbeuten vermindert. Die Polymerisationsprodukte werden bei der Vakuumdestillation nur zum Teil depolymerisiert.

Etwas bessere Ergebnisse wurden erhalten, als in Acetonlösung gearbeitet und auf 1 Mol. Trimethyläthylen 2 Mol. Bromacetamid verwendet wurden.

Zu 10 g gekühltem Trimethyl-äthylen wurde eine Lösung von 10 g Brom-acetamid in 60 ccm Aceton gegeben und jedesmal, nachdem die Reaktion gegen Jodkalium Stärke-Papier verschwunden war, im ganzen noch 3-mal, je 10 g Brom-acetamid zugesetzt. Nach dem Reinigen und mehrmaligem Fraktionieren wurden bei 12 mm 9 g = 30 % der Theorie eines bei 54—55° destillierenden Produkts erhalten, mit einem Bromgehalt von 69.74 % (berechnet für $C_5H_8Br_2$ 70.14%).

Dieses Dibromprodukt entfärbt Permanganat, in alkoholischer Lösung auch Bromwasser. Es entsteht sogar bei starkem Überschuß von Trimethyl-äthylen. Auch als 20 g des Kohlenwasserstoffs (1 Mol.) in 50 ccm Aceton in 4 Tagesportionen von je 5 g mit Brom-acetamid (im ganzen $\frac{1}{2}$ Mol.) versetzt wurde, ließ sich ein Monobromprodukt nicht nachweisen.

Bromierung von Monobrom-trimethyl-äthylen, $(CH_3)_2C:CBBr.CH_3$.

Monobrom trimethyl-äthylen wurde hergestellt nach der Vorschrift von Bauer¹⁾, aber nicht wie dort aus Amylen, sondern aus reinem Trimethyl-äthylen. Es wurde so ein unter gewöhnlichem Druck vollkommen unzersetzt siedendes Produkt erhalten, Sdp. 119—120° bei 766 mm, während das Bauersche Brom-ämylen bei 100—110° unter Zersetzung übergeht.

Monobrom-trimethylen reagiert viel schwerer mit Brom-acetamid als Trimethyl äthylen; auch ohne Verdünnungsmittel tritt erst beim gelinden Erwärmen Reaktion ein.

Man löst 13.8 g Brom-acetamid in 60 ccm Aceton, fügt bei gewöhnlicher Temperatur 14.9 g Monobrom-trimethyl-äthylen hinzu und läßt 24 Stunden ohne Kühlung stehen. Die Reaktion gegen Jodkalium-Papier ist nach dieser Zeit verschwunden, und das Produkt nur schwach gelblich gefärbt. Mit Bicarbonat gereinigt — Waschen mit $\frac{1}{40}$ -n. Kalilauge ruft schon Zersetzung hervor — und getrocknet, liefert die ätherische Lösung beim Fraktionieren unter 14 mm Druck von 27—35° die Hauptmenge, bei 75—100° ca. 3 g, bei 110—120° etwa 2 g. Es zeigte sich, daß auch hier ein Teil polymerisiert war und durch Depolymerisation eine starke Unregelmäßigkeit des Siedeverlaufs herbeiführte. Das depolymerisierte Produkt destillierte teilweise in Ölform über und polymerisierte sich zum Teil bei Abkühlung wieder in der Vorlage. Der Hauptanteil zwischen 27—35° erwies sich als unverändertes Monobrom-trimethyl-äthylen vom Sdp. 119° bei 760 mm Druck; Teil 2, nochmals fraktioniert, ging bei

¹⁾ Bl. 2, 149 [1860].

96—98° (25 mm) über. Die Brombestimmung dieser Fraktion ergab 69.43 % (ber. 70.14 %). Teil 3 zwischen 110—120°, der sich nicht weiter fraktionieren ließ und teilweise festes Polymerisationsprodukt enthält, lieferte annähernd den gleichen Bromgehalt, nämlich 69.18 %; beide Teile und auch das Polymerisationsprodukt bestanden im wesentlichen also aus monobromiertem Brom-trimethyl-äthylen. Dieses Dibrom-trimethyl-äthylen besitzt im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen einen intensiven Geruch und reizt die Augenschleimhäute.

Es ist also auch eine bromierte ungesättigte Verbindung auf diese Art weiter bromierbar, und es entsteht ein anderes Dibromprodukt als durch direkte Bromierung aus Trimethyl-äthylen.

Bromierung von Tetramethyl-äthylen.

Die Darstellung des Tetramethyl-äthylens erfolgt nach Vorschrift von Johannes Thiele¹⁾, ausgehend von Aceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, über Pinakon, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, und Tetramethyl-äthylenbromid, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$; bei der Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub auf Tetramethyl-äthylenbromid ist zu beachten, daß die Temperatur nicht über 15° steigt.

Die Einwirkung des unverdünnten Kohlenwasserstoffs auf Bromacetamid beginnt sofort und geht bis zur Verkohlung, genau wie bei Trimethyl-äthylen.

10 g Tetramethyl-äthylen in 36 ccm Äther wurden unter guter Kühlung mit 16 g Bromacetamid versetzt. Über Nacht war die Reaktion beendet.

Bei 15 mm erhielt man zwei Fraktionen, zwischen 60—75° nur wenig, und zwischen 60—90° ca. 3 g. Über 90° trat Zersetzung unter Bromwasserstoff-Entwicklung auf. Teil 2, ca. 3 g, als 16 % der Theorie, entfärbte Permanganat und gab folgenden Bromgehalt: gef. 46.3 % (ber. 49.0 %). Es lag also ein noch nicht vollkommen gereinigtes Monobrom-tetramethyl-äthylen vor. Für den hier verfolgten Zweck wurde auf die weitere Reinigung der leicht zersetzlichen und polymerisierbaren Verbindung verzichtet, da es genügte, den Bromierungsgrad festzustellen.

Bromierung von tertiärem Butylbromid.

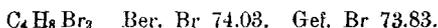
Die Reaktion zwischen 1 g Tertiärbutylbromid (1 Mol.) und 1 g Bromacetamid (1 Mol.) trat erst bei leichtem Anwärmen auf, verlief aber ziemlich gemäßigt: in ätherischer Lösung war das Endprodukt

¹⁾ B. 27, 455 [1894].

rot gefärbt, durch gute Kühlung und Verwendung von möglichst wenig Äther ließ sich die Rötung ziemlich vermeiden.

37 g Tertiärbutylbromid wurden in 10 ccm Äther gelöst und in die gekühlte Lösung nach und nach 37 g Brom-acetamid eingetragen, derart, daß eine neue Zugabe jedesmal erfolgte, sobald die Reaktion mit Jodkalium-Stärke-Papier verschwunden war. Die ätherische Lösung wurde gereinigt, getrocknet und im Vakuum bei 36.5 mm destilliert. Die Hauptmenge ging bei 60° über, nur die ersten Tropfen waren gefärbt. Die letzten Spuren von Gelbfärbung waren jetzt mit verdünntem Kali zu beseitigen, es mußte dann allerdings nochmals gereinigt, getrocknet und destilliert werden.

Das nun bei 60—61° bei 36 mm übergehende Produkt destillierte bei gewöhnlichem Druck fast vollständig bei 149°; es waren 7 g, also 15 % der Theorie auf Monoprodukt berechnet.

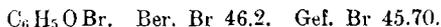


Bei der Bromierung von tertiärem Butylbromid entsteht Isobutylbromid, $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Br})\text{CBr}$, vom Sdp. 148—149° bei 737 mm¹⁾.

Bromierung von Phenol.

Phenol und Brom-acetamid reagieren unverdünnt äußerst lebhaft miteinander, und zwar geht die Reaktion ohne Kühlung bis zur Verkohlung.

44.3 g (1 Mol.) Phenol wurden in 145 ccm Äther gelöst und zu der gekühlten Lösung in Abständen von 12 Stunden zweimal 20 und einmal 25 g, im ganzen also 65 g Brom-acetamid hinzugefügt. Die Masse wurde wie üblich gereinigt und gab beim Destillieren im Vakuum außer unverändertem Phenol eine Fraktion, die bei 11.7 mm bei 110—114.5° übergang; sie wurde durch 1/2-stündiges Kochen mit *n*-Kalilauge gereinigt, die Lösung nach dem Filtrieren mit Schwefelsäure wieder gefällt und mit Äther aufgenommen. Siedepunkt unter 21 mm 139° und bei gewöhnlichem Druck 236°: Reinigung nach Hand, A. 234, 137.



Es liegt *p*-Brom-phenol vom Schmp. 64° vor.

Bromierung von Anisol.

Anisol reagiert mit Brom-acetamid ohne Verdünnung erst beim Erwärmen. 13.8 g Brom-acetamid in 65 ccm Aceton hatten sich mit 10.8 g Anisol bei gewöhnlicher Temperatur in 24 Stunden umgesetzt.

¹⁾ Linnemann, A. 161, 199 [1872].

Die Destillation wurde nach der Reinigung unter gewöhnlichem Druck mit einer Dreikugelkolonne ausgeführt und bei 215° $17\text{ g} = 75\%$ der Theorie *p*-Brom-anisol vom Schmp. $11-11\frac{1}{2}^{\circ}$ (Reverdin $9-10^{\circ}$)¹⁾ erhalten.

Bromierung von Acetessigester.

Die Komponenten reagieren unverdünnt unter starker Erwärmung; 21.7 g Acetessigester (1 Mol.) wurden in 100 ccm Äther gelöst, stark abgekühlt und im Laufe eines Tages zweimal je 8 g und einmal 7 g Brom-acetamid zugegeben, zusammen 23 g (1 Mol.). Es wurde erhalten ca. 20 g einer Fraktion von $100-110^{\circ}$ bei $18-20\text{ mm}$, von der beim zweiten Destillieren $15\text{ g} = 45\%$ der Theorie bei $106-108^{\circ}$ und 18 mm übergangen.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$. Ber. Br 38.24. Gef. Br 38.00.

Es ist α -Brom-acetessigester, wie durch das Thiazol-Verfahren von Hantzsch²⁾ nachgewiesen wurde; es entstand so Aminomethyl-thiazol-carbonsäureester vom Schmp. 174° .

Bromierung des Halbamids des Malonesters.

Cyan-essigester wird nach Pinner³⁾ mittels Alkohols und Salzsäure in das salzsaure Salz des Imido-malonsäure-äthylesters übergeführt und daraus durch Erhitzen im Ölbad auf $125-130^{\circ}$ Chloräthyl abgespalten. Das Halbamid des Malonesters, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}\text{C}_2\text{H}_5$, das zurückbleibt, läßt sich durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol von etwas Salmiak befreien. 2 g der Substanz, in 5 ccm Aceton gelöst, werden in Eiskühlung nach und nach mit einer Lösung von 2 g Brom-acetamid in 5 ccm Aceton versetzt. Es tritt Gelbfärbung auf, die nach 24-stündigem Stehen zugleich mit der Reaktion auf Jodkalium-Stärke-Papier verschwunden ist. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuum hinterbleibt ein Gemenge von Acetamid und der bromierten Substanz, die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wird. Es ist das Halbamid des Monobrom-malonesters.

0.1962 g Sbst.: 11.87 ccm N (16.2° , 751.5 mm).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3\text{NBr}$. Ber. N 6.68. Gef. N 6.90.

Durch Brom-acetamid nicht bromierbare Verbindungen.

Es ist oben schon erörtert worden, daß von gesättigten Verbindungen Äthylbromid, Isopropylbromid, Äthylbromid, Benzylbromid, Malonester und von ungesättigten Verbindungen Äthylen, Acetylen.

¹⁾ B. 29, 2598 [1896].

²⁾ A. 278, 21 [1894] und Epprecht, A. 278, 78 [1894].

³⁾ B. 28, 473 [1895].

Malein- und Fumarsäure, Zimtsäure, Zimtsäure-äthylester und Zimtaldehyd auf Brom-acetamid nicht einwirken. Von den diesbezüglichen Versuchen seien die mit Äthylen und Acetylen noch etwas näher beschrieben.

Versuche mit Äthylen.

Es wurde 5 g Brom-acetamid in 100 ccm Aceton gelöst, mit Eis gekühlt und Äthylen durch die dauernd gekühlte Lösung geleitet. Der tarierte Kolben nahm nicht an Gewicht zu, sondern etwas ab, infolge Mitreißen von Aceton, das in einer mit Äther-Kohlensäure gekühlten Vorlage sich kondensierte. Es wurden dann noch 5 g Brom-acetamid hinzugefügt so daß zum Schluß 10 g Brom-acetamid in 100 ccm Aceton gelöst waren.

Nach eintägigem Stehen zeigte sich, daß das in der Vorlage befindliche Produkt nur aus Aceton bestand; beim Verdunsten der Lösung im Kolben hinterblieb unverändertes Bromacetamid.

Versuch mit Acetylen.

Um ein annähernd quantitatives Bild zu erhalten, wurde 0.1 g Brom-acetamid in 1.8 ccm Aceton gelöst, der Kolben tariert und durch die gekühlte Lösung Acetylen geleitet. Auch hier kam eine mit Äther-Kohlensäure gekühlte Vorlage zur Anwendung. Bis zur Sättigung mit Acetylen hatte die Lösung einschließlich des sich in der Vorlage ansammelnden Acetons um ca. 0.2 g zugenommen, das ist gegenüber dem verwendeten Brom-acetamid etwa das Zehnfache der Theorie. Es war aber während des Einleitens und auch nach mehrtägigem Stehen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung gegen Jodkalium-Stärke Papier bemerkbar.

9. Felix Ehrlich: Über Fumarsäure-Gärung des Zuckers.

(Bemerkung zu der Arbeit von C. Wehmer.)

(Eingegangen am 7. November 1918.)

Unter dem gleichen Titel hat C. Wehmer¹⁾ kürzlich eine Arbeit veröffentlicht, in der er die Bildung von Fumarsäure durch den Schimmelpilz *Aspergillus fumaricus* beschreibt und u. a. angibt, daß die von ihm nachgewiesene Entstehung von freier Fumarsäure bei derartigen Vorgängen bisher nicht beobachtet sei.

Demgegenüber möchte ich darauf hinweisen, daß ich schon vor einigen Jahren in diesen Berichten²⁾ Versuche mitgeteilt habe, die zeigen, daß der Schimmelpilz *Rhizopus nigricans* (*Mucor stolonifer*) aus Invertzucker nicht unbeträchtliche Mengen freier Fumarsäure bildet, so daß hiermit zum ersten Male eine ungesättigte Verbindung als

¹⁾ B. 51, 1663 [1918].

²⁾ B. 44, 3737 [1911].