

wasserstoff Diindenylen (XII)¹¹⁾ als identisch mit Truxen. Indifferenz gegen konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, Farbe (gelblich) und Schmelzpunkt (über 360°) stimmen überein. Für Diindenylen haben wir die Molekulargröße $C_{18}H_{12}$ ermittelt. Es muß daher auch Truxen dimolekular sein. Auch das Molekulargewicht von Dichlor-diindonylsulfid (I) haben wir bestimmt. Es entspricht der Formel $C_{18}H_9O_2Cl_2S$. Aus diesem Sulfid aber gelangte man zu Diindonylen-dithiin (II). Daher rechtfertigt die Bildung von Diindonylen aus diesem letzteren (übrigens auch die Bildung von Diindonylen aus Dichlor-indon mittels Kupfers) die dimolekulare Konstitution von Diindonylen (Truxenchinon) und somit gleichfalls von Diindenylen (Truxen). Anhaltspunkte dafür, daß bei einer dieser Operationen eine Änderung des Polymerisationsgrades stattgefunden hätte, gibt es nicht.

Ich glaube daher, daß wir direkte Beweise für die dimolekulare Konstitutionen von Truxenchinon und von Truxen erbracht und damit endgültig entschieden haben, daß „Tribenzoylen-benzol“ oder Truxenchinon (Diindonylen) als Dibenzoylen-tetren und Truxen (Diindenylen) als Dibenzoylen-tetren aufzufassen sind. Rückschließend muß auch gelten, daß Truxon dimolekular ist; damit befinden wir uns in Übereinstimmung mit dem angezogenen Beweis von R. Stoermer und G. Foerster und mit der ersten Annahme von C. Liebermann und O. Bergami, daß nämlich die dimolekulare α -Truxillsäure $[C_9H_8O_2]_2$ beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in Truxon $[C_9H_6O]_2$ übergeht und man aus letzterem durch Reduktion zu Truxen $[C_9H_6]_2$ gelangt. Dadurch wird auch die ohnedies gezwungene Vorstellung von der (im Laufe genannter Umwandlungen eingetretenen) Änderung des Polymerisations-Exponenten von 2:3 hinfällig.

207. Erich Schmidt, Walter v. Knilling und Alfons Ascherl: Zur Kenntnis des Brom-trinitro-methans (IV.) und Bromyl-acetamids (I).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 21. April 1926.)

Im Anschluß an unsere Untersuchungen über Brom-trinitro-methan¹⁾ haben wir beobachtet, daß Bromyl-acetamid, $Br.NH.CO.CH_3$, in gleicher Weise wie Brom-trinitro-methan reagiert. So gelingt es mittels Bromyl-acetamids bei Gegenwart von Wasser die unterbromige Säure, in alkoholischer Lösung ihre Ester, in Anwesenheit von Essigsäure das gemischte Säureanhydrid $Br.O.CO.CH_3$, an olefinische Doppelbindungen anzulagern.

Beachtenswert ist die dem Brom-trinitro-methan überlegene Reaktionsfähigkeit des Bromyl-acetamids. Im Zusammenhang damit ermöglichen Chloryl-acylamine, das gemischte Säure-anhydrid von unterchloriger Säure und Ameisensäure, $Cl.O.CHO$, sowie Alkylhypochlorit an olefinische Doppelbindungen zu addieren, Reaktionen,

¹¹⁾ Vermutlich handelt es sich sowohl bei Truxen als auch bei Truxenchinon um *trans*-Formen. Siehe hierzu Fußnote 8.

¹⁾ E. Schmidt, W. Bartholomé und A. Lübke, B. 55, 2099 [1922]; E. Schmidt, R. Schumacher und R. Asmus, B. 56, 1239 [1923]; E. Schmidt und W. Bartholomé, B. 57, 2039 [1924].

die mit Chlor-trinitro-methan bzw. Chlor-nitro-malonester oder Alkylhypochlorit²⁾, als isolierte Verbindung angewandt, unterbleiben.

Die geschilderten Umsetzungen wurden an Cyclohexen, Trimethyläthylen, 1-Methyl-2-propyl-äthylen und Inden sowohl mit Bromyl-acetamid wie Brom-trinitro-methan ausgeführt. Nach beiden Verfahren werden gleiche Reaktionsprodukte erhalten. Das Verhalten von Chloryl-acylaminen gegenüber olefinischen Doppelbindungen wird später beschrieben.

Besondere Bedeutung besitzen die Halogenyl-acylamine deshalb, weil nach erfolgter Umsetzung ein indifferentes Säureamid entsteht und demnach eine Nachbehandlung der Reaktionsprodukte unterbleibt, die bei Verwendung von Brom-nitro-verbindungen häufig besondere Maßnahmen erfordert¹⁾. Aus diesem Grunde sind auch die mittels Bromyl-acetamids dargestellten Reaktionsprodukte zuweilen reiner, als die durch Umsetzung mit Brom-trinitro-methan gewonnenen.

Beschreibung der Versuche.

2-Brom-cyclohexanol-1³⁾.

In einer Stöpselflasche werden 4.1 g frisch destilliertes Cyclohexen, 50 ccm Wasser und 6.9 g Bromyl-acetamid auf der Maschine geschüttelt. In etwa 20—30 Min. hat sich unter schwacher Selbsterwärmung das als Wasser leichtere Cyclohexen in schwereres Brom-cyclohexanol verwandelt, das nach 1½ Stdn. ausgeäthert wird. Die ätherische Lösung wird mit wenig Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Destillation unter 10 mm Druck erhält man 5.6 g (= 62.6% d. Th.) Brom-cyclohexanol, Sdp.₁₀ 85—86° (F. i. D., Ölbad-Temp. 110—115°). $n_D^{20} = 1.5169$; $d_4^{20} = 1.4604$. — C₆H₁₁O·Br. Ber. M_D 37.00. Gef. M_D 37.08.

O-Methyl-2-brom-cyclohexanol-1⁴⁾.

Zu einer eisgekühlten Lösung von 6.9 g Bromyl-acetamid in 30 ccm Methylalkohol werden 4.1 g frisch destilliertes Cyclohexen auf einmal hinzugefügt. Das farblose Reaktionsgemisch, das in wenigen Minuten nach dem Umsetzungsprodukt riecht, wird 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, dann in Wasser gegossen und auf Zusatz von Kochsalz ausgeäthert; die ätherische Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet. Durch Destillation unter 8 mm Druck erhält man, neben wenig dunklem Kolbenrückstand, 7.8 g (= 80.9% d. Th.) Brom-cyclohexanol-methyläther. Nochmals destilliert, geht die Verbindung unter 8 mm Druck bei 72—74° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 95°) analysenrein über. $n_D^{20} = 1.4871$; $d_4^{20} = 1.3257$. — C₇H₁₃O·Br. Ber. M_D 41.73. Gef. M_D 41.88.

O-Acetyl-2-brom-cyclohexanol-1⁵⁾.

6.9 g Bromyl-acetamid werden mit 20 ccm Eisessig übergossen und unter Kühlung mit 4.1 g frisch destilliertem Cyclohexen auf einmal versetzt. Das Bromyl-acetamid löst sich nach wenigen Minuten, namentlich beim Schütteln des Reaktionsgemisches auf. Dieses wird nach 12-stdg. Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser gegossen und auf Zusatz

²⁾ T. Sandmeyer, B. 19, 860 [1886].

³⁾ E. Schmidt, R. Schumacher und R. Asmus, B. 56, 1241 [1923].

⁴⁾ E. Schmidt, W. Bartholomé und A. Lübke, B. 55, 2104 [1922].

⁵⁾ vergl. E. Schmidt, R. Schumacher und R. Asmus, B. 56, 1240 [1923].

von Kochsalz ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit wenig Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Destillation unter 9 mm Druck erhält man neben einigen Tropfen Vorlauf 7.7 g (= 69.7% d. Th.) Acetyl-brom-cyclohexanol. Nochmals destilliert, geht die Verbindung unter 9 mm Druck bei 103–105° (F. i. D., Ölbad-Temp. 120–125°) restlos als farbloses Öl über. $n_D^{20} = 1.4867$; $d_4^{20} = 1.3762$. — $C_8H_{13}O \cdot O \cdot Br$. Ber. M_D 46.36. Gef. M_D 46.17.

Trimethyl-glykol-bromhydrin⁶⁾

wird in entsprechender Weise wie Brom-cyclohexanol gewonnen. Aus 3.5 g Trimethyl-äthylen, 50 ccm Wasser und 6.9 g Bromyl-acetamid erhält man durch Destillation unter 11 mm Druck (Ölbad-Temp. etwa 60°) neben einigen Tropfen Vorlauf und nicht unbeträchtlichem rotem öligem Rückstand 4.3 g (= 51.5% d. Th.) Trimethyl-glykol-bromhydrin als farbloses Öl. Nochmals destilliert, geht die analysenreine Verbindung restlos über. Sdp.₁₀ 47–49° (F. i. D., Ölbad-Temp. 52°). $n_D^{20} = 1.4693$; $d_4^{20} = 1.3421$. — $C_8H_{11}O \cdot Br$. Ber. M_D 34.58. Gef. M_D 34.67.

O-Methyl-trimethyl-glykol-bromhydrin.

1. Zu 7 g Trimethyl-äthylen, in 20 ccm Methylalkohol gelöst, fügt man unter Eiskühlung eine Lösung von 23 g Brom-trinitro-methan in 20 ccm Methylalkohol. Das gelb gefärbte Reaktionsgemisch wird nach 18-stdg. Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser gegossen und wie früher beschrieben aufgearbeitet⁷⁾. Durch Destillation unter 10 mm Druck (Ölbad-Temp. etwa 52°) erhält man 13.4 g (= 74% d. Th.) Methyläther als farbloses Öl, das, nochmals destilliert, unter 9 mm Druck bei 40–42° (F. i. D., Ölbad-Temp. 45°) restlos übergeht. $n_D^{20} = 1.4541$; $d_4^{20} = 1.2609$. — $C_6H_{13}O \cdot Br$. Ber. M_D 39.32. Gef. M_D 38.89.

Wie aus der Differenz von gef. und ber. M_D ersichtlich, gelingt die Reindarstellung des O-Methyl-trimethylglykol-bromhydrins mittels Brom-trinitro-methans nicht, wohl aber nach der folgenden Methode.

2. Das Reaktionsgemisch bestehend aus 3.5 g Trimethyl-äthylen, 20 ccm Methylalkohol und 6.9 g Bromyl-acetamid wird nach 24-stdg. Aufbewahren im Eisschrank in der für Brom-cyclohexanol-methyläther angegebenen Weise aufgearbeitet. Durch Destillation unter 12 mm Druck (Ölbad-Temp. etwa 50°) erhält man neben gelbem, dickem Öl als Kolbenrückstand 6.2 g (= 68.5% d. Th.) den Methyläther als farbloses Öl, das, nochmals destilliert, unter 10 mm Druck nach 1–2 Tropfen Vorlauf bei 41–43° (F. i. D., Ölbad-Temp. 47°) analysenrein und fast restlos übergeht. $n_D^{20} = 1.4549$; $d_4^{20} = 1.2474$. — $C_6H_{13}O \cdot Br$. Ber. M_D 39.32. Gef. M_D 39.36.

O-Formyl-trimethyl-glykol-bromhydrin.

Zu einer eisgekühlten Lösung von 4.5 g Harnstoff (1.5 Mol.) und 11.5 g Brom-trinitro-methan in 20 ccm Ameisensäure „Kahlbaum“ fügt man 3.5 g Trimethyl-äthylen, das sich sofort löst. Das gelbe Reaktionsgemisch wird nach 12-stdg. Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur in der früher beschriebenen Weise mittels Ferrocyankaliums und Essigsäure aufgearbeitet⁸⁾. Durch Destillation unter 11 mm Druck (Ölbad-Temp. 65–70°) gewinnt man 7 g (= 71.8% d. Th.) gelblich gefärbten, noch etwas stick-

⁶⁾ W. Mokijewsky, C. 1899, I 591. ⁷⁾ B. 57, 2039 [1924].

⁸⁾ B. 56, 1240 [1923].

stoff-haltigen Formylester. Um die Verbindung analysenrein zu erhalten, versetzt man das unverdünnte Destillat mit etwas feingepulvertem Ferrocyankalium. Nach 48 Stdn. wird die Formylverbindung in Äther gelöst und vom Bodenkörper abfiltriert. Nunmehr destilliert der Ester unter 9 mm Druck bei 57–59° (F. i. D., Ölbad-Temp. 70°) farblos und analysenrein über. $n_D^{20} = 1.4612$; $d_4^{20} = 1.3609$. — $C_6H_{11}O \cdot O \cdot Br$. Ber. M, 39.33. Gef. M, 39.33.

O-Methyl-1-methyl-2-propyl-glykol-bromhydrin.

1. Zu einer eisgekühlten Lösung von 4.2 g 1-Methyl-2-propyl-äthylen in 20 ccm Methylalkohol fügt man eine Lösung von 11.5 g Brom-trinitro-methan in 20 ccm Methylalkohol. Das gelb gefärbte Reaktionsgemisch wird nach 12-stdg. Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur mittels Alkalis aufgearbeitet. Durch Destillation unter 12 mm Druck (Ölbad-Temp. 85°) erhält man 7 g (= 71.9% d. Th.) farblosen Methyläther, der, nochmals destilliert, unter 10 mm Druck bei 61–62° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 80°) restlos übergeht. $n_D^{20} = 1.4515$; $d_4^{20} = 1.2081$. — $C_7H_{15}O \cdot Br$. Ber. M_D 43.93. Gef. M_D 43.51.

Wie aus der Differenz von ber. M_D und gef. M_D ersichtlich, ist mittels Brom-trinitro-methans der Methyläther nicht vollkommen rein darstellbar, wohl aber nach dem folgenden Verfahren.

2. Zu einer eisgekühlten Lösung von 6.9 g Bromyl-acetamid in 20 ccm Methylalkohol fügt man eine Lösung von 4.2 g des obigen Hexylens in 20 ccm Methylalkohol. Nach 12-stdg. Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur wird das Reaktionsgemisch in der für Brom-cyclohexanol-methyläther beschriebenen Weise aufgearbeitet. Ausbeute 6.8 g (= 69.8% d. Th.) neben wenig Kolbenrückstand. Sdp., 60–61° (F. i. D., Ölbad-Temp. 90°). $n_D^{20} = 1.4530$; $d_4^{20} = 1.2057$. $C_7H_{15}O \cdot Br$. Ber. M_D 43.93. Gef. 43.72.

Brom-oxy-hydrinden⁹⁾.

In einer Stöpselflasche werden 5.8 g frisch destilliertes Inden, 50 ccm Wasser und 6.9 g Bromyl-acetamid auf der Maschine geschüttelt. Nach 2 Stdn. wird das feste, fast farblose Reaktionsprodukt, auf Ton ausgebreitet, im Exsiccator getrocknet. Zwecks Reinigung wird das Rohprodukt 6.1 g (= 57.3% d. Th.) in etwa 30 ccm warmem Benzol gelöst, filtriert und mit 15 ccm Petroläther versetzt. Die nochmals in beschriebener Weise umgelöste Verbindung schmilzt bei 130°. Ausbeute 5 g (= 47% d. Th.).

208. K. v. Auwers und H. Hollmann:

Über die Isomerie-Verhältnisse in der Pyrazol-Reihe, IX.: Über 1.3- und 1.5-Dialkyl-pyrazole und verwandte Verbindungen.

(Eingegangen am 1. Mai 1926.)

Die vor kurzen¹⁾ mitgeteilte Untersuchung über die Methylierung und Äthylierung des 3.5-Methyl-pyrazol-carbonsäureesters und über die Umwandlung der entstandenen Produkte in zweifach alkylierte Pyrazole haben wir durch entsprechende Versuche über die Benzylinderivate ergänzt. Sie verliefen in gleichem Sinne wie die früheren; denn auch die Benzylisierung fand teils an dem einen, teils an dem anderen Stickstoffatom statt. Bei der Aufarbeitung zeigte es sich, daß man in diesem Fall nur das höhersiedende

⁹⁾ G. Krämer und A. Spilker, B. 23, 3280 [1890]; vergl. Ann. 5

¹⁾ B. 59, 601 [1926].