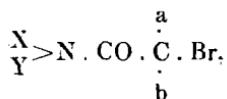


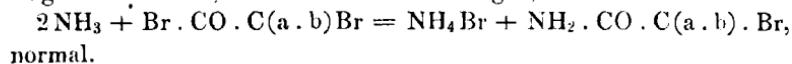
546. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.  
**XXXIII. Aromatische einsäurige Basen und  $\alpha$ -Bromfettsäurebromide.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]  
 (Eingegangen am 28. December.)

Substitutionsprodukte des Bromacetamids,



sind in meinem Laboratorium schon mehrfach dargestellt und auf ihre Umsetzbarkeit mit Alkali oder mit aromatischen Basen geprüft worden. Ich habe neuerdings die Vertreter des obigen Typus durch mehrere Beispiele vervollständigt, die zugleich als Ausgangsmaterialien zu weiteren Verkettungen dienen sollen. In allen Fällen, wo X und Y oder wenigstens einer dieser Plätze durch Wasserstoff eingenommen war, verließen die Umsetzungen, d. h. die Reaction



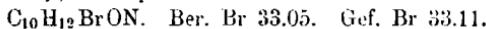
Das noch nicht bekannte  $\alpha$ -Bromisovaleryl amid,  
 $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,

hat neuerdings Hr. Hermann nach dem üblichen Verfahren<sup>1)</sup> in Form farbloser Blättchen (aus Benzol) vom Schmp. 133° erhalten.

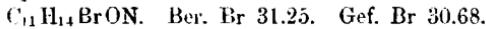


Ferner wurden von Hrn. Tschunkur dargestellt:

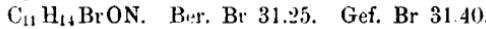
$\alpha$ -Brompropionylbenzylamid, farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 92°.



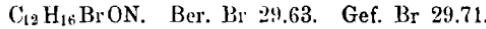
$\alpha$ -Brombutyrylbenzylamid, lange Nadeln (aus Benzol und Ligroin), Schmp. 74°.



$\alpha$ -Bromisobutyrylbenzylamid, Nadeln (aus Alkohol und Wasser), Schmp. 72°.



$\alpha$ -Bromisovalerylbenzylamid, seidenglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 98°.



Die Umsetzungen verließen in Benzollösung alle quantitativ, indem stets die theoretische Menge Benzylaminbromhydrat isolirt wurde:

<sup>1)</sup> C. A. Bischoff, diese Berichte 30, 2311.

Hr. Päpke stellte dar:

$\alpha$ -Bromisovaleryl-*o*-toluid (in Aetherlösung); sternförmig gruppierte Nadeln (aus Alkohol und Wasser), Schmp. 125°.

$C_{12}H_{16}BrON$ . Ber. Br 29.62. Gef. Br 29.12.

$\alpha$ -Brompropionyl-*m*-toluid (in Benzollösung); Nadeln (aus wässrigem Alkohol), Schmp. 80°.

$C_{10}H_{12}BrON$ . Ber. Br 33.05. Gef. Br 33.02.

$\alpha$ -Brombutyryl-*m*-toluid, wie Voriges, Schmp. 79°.

$C_{11}H_{14}BrON$ . Ber. Br 31.25. Gef. Br 30.96.

$\alpha$ -Bromisobutyryl-*m*-toluid, wie Voriges, Schmp. 91°.

$C_{11}H_{14}BrON$ . Ber. Br 31.25. Gef. Br 30.88.

$\alpha$ -Bromisovaleryl-*m*-toluid, wie Voriges, Schmp. 135°.

$C_{12}H_{16}BrON$ . Ber. Br 29.63. Gef. Br 29.44.

$\alpha$ -Bromisovaleryl-*p*-toluid, wie Voriges, Schmp. 124°.

$C_{12}H_{16}BrON$ . Ber. Br 29.63. Gef. Br 29.12.

Derivate des *m*-Xylidins,  $\text{---} \left( \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right) \text{---} \text{N}$ .

$\alpha$ -Brompropionyl-*m*-xylid, in Benzollösung; seidenglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 166°.

$C_{11}H_{14}BrON$ . Ber. Br 31.25. Gef. Br 30.87.

$\alpha$ -Brombutyryl-*m*-xylid, wie Voriges, Schmp. 145°.

$C_{12}H_{16}BrON$ . Ber. Br 29.63, N 5.18.

Gef. » 29.16, » 5.04.

$\alpha$ -Bromisobutyryl-*m*-xylid, wie Voriges, Schmp. 103°.

$C_{12}H_{16}BrON$ . Ber. Br 29.63. Gef. Br 29.55.

$\alpha$ -Bromisovaleryl-*m*-xylid, wie Voriges, Schmp. 153°.

$C_{13}H_{18}BrON$ . Ber. Br 28.16. Gef. Br 28.58.

Naphtylaminderivate.

$\alpha$ -Bromisovaleryl- $\alpha$ -naphthalid, wie Voriges, Schmp. 172°.

$C_{15}H_{16}BrON$ . Ber. N 4.61. Gef. N 4.79.

$\alpha$ -Bromisovaleryl- $\beta$ -naphthalid, wie Voriges, Schmp. 145°.

$C_{15}H_{16}BrON$ . Ber. N 4.61. Gef. N 4.84.

*o*-Nitranilinderivate.

Die Darstellung erfolgte in Benzollösung, die Reinigung durch Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol; alle Nitrokörper sind hell-gelb gefärbt.

$\alpha$ -Brompropionyl-*o*-nitranilid, büschelförmig gruppierte Nadeln, Schmp. 62°.

$C_9H_9BrO_3N_2$ . Ber. Br 29.30. Gef. Br 29.09.

*α*-Brombutyryl-*o*-nitranilid, Nadeln, Schmp. 47°.

$C_{10}H_{11}BrO_3N_2$ . Ber. Br 27.87. Gef. Br 28.48.

*α*-Bromisobutyryl-*o*-nitranilid, büschelförmig gruppierte Nadeln, Schmp. 68°.

$C_{10}H_{11}BrO_3N_2$ . Ber. Br 27.87. Gef. Br 28.05.

*α*-Bromisovaleryl-*o*-nitranilid, seidenglänzende Nadeln, Schmp. 52.5°.

$C_{11}H_{13}BrO_3N_2$ . Ber. Br 26.57. Gef. Br 26.27.

*m*-Nitroanilinderivate, von Hrn. Watschjanz dargestellt.

*α*-Brompropionyl-*m*-nitranilid, prismatische Nadeln aus Alkohol, Schmp. 137°.

$C_9H_9BrO_3N_2$ . Ber. Br 29.30. Gef. Br 29.16, 29.60.

*α*-Brombutyryl-*m*-nitranilid, wie Voriges, Schmp. 99°.

$C_{10}H_{11}BrO_3N_2$ . Ber. Br 27.87. Gef. Br 27.61.

*α*-Bromisobutyryl-*m*-nitroanilid, Prismen von rhombischem Habitus, Schmp. 99°.

$C_{10}H_{11}BrO_3N_2$ . Ber. Br 27.87. Gef. Br 27.30.

*α*-Bromisovaleryl-*m*-nitranilid, prismatische Nadeln, Schmp. 107°.

$C_{11}H_{13}BrO_3N_2$ . Ber. Br 26.57. Gef. Br 26.18.

*p*-Nitranilinderivate, von Hrn. Hirschfeld dargestellt.

*α*-Brompropionyl-*p*-nitranilid. rhombische Tafeln (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 153°.

$C_9H_9BrO_3N_2$ . Ber. Br 29.30. Gef. Br 29.38.

*α*-Brombutyryl-*p*-nitranilid, kurze Nadeln, Schmp. 140°.

$C_{10}H_{11}BrO_3N_2$ . Ber. Br 27.87. Gef. Br 28.06.

*α*-Bromisobutyryl-*p*-nitranilid, lange Nadeln, Schmp. 123°.

$C_{10}H_{11}BrO_3N_2$ . Ber. Br 27.87. Gef. Br 27.64.

*α*-Bromisovaleryl-*p*-nitranilid, Nadeln, Schmp. 183°.

$C_{11}H_{13}BrO_3N_2$ . Ber. Br 26.57. Gef. Br 26.78.

Sämtliche Brombestimmungen wurden gemacht, indem die Körper durch Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt, der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Thierkohle und Wasser gekocht, filtrirt und sodann das meist ganz farblose Filtrat nach Volhard titriert wurde. Die zuletzt erwähnten 12-Nitranilinderivate zeigten in Bezug auf die Krystallisation insofern eine bemerkenswerthe Erscheinung, als aus alkoholischen Lösungen beim Verdunsten auf Uhrgläsern alle Propionyl- und Butyryl-Derivate compactere Krystalle lieferten, als die Isobutyryl- und Isovaleryl-Körper. Diese zeigten lang gestreckte Nadeln und zwar Valeryl stets längere als Isobutyryl. Die Verzweigungen, die sonst bei Verkettungen zu Collisionen

Veranlassung geben, scheinen mithin auch die Krystallanordnung zu beeinflussen. Die 12 Nitrokörper zeigen eine Schmelzpunktsregelmässigkeit; Para mit den höchsten, Ortho mit den niedrigsten, Meta mit mittleren Zahlen.

	Prop.	But.	Isobut.	Isoval.
Para . . .	153	140	123	183
Meta . . .	137	99	99	107
Ortho . . .	62	47	68	52

Den Einfluss der Säureradicale auf die Schmelzpunkte illustriert die folgende Tabelle für die 48 Fälle der primären Basen. Die Zahl für  $\alpha$ -Brombutyrylamidoazobenzol<sup>1)</sup> ist früher irrthümlich statt mit  $170^0$  mit  $158^0$  angegeben worden. Die Regelmässigkeit, die die Pfeile andeuten, ist nur bei  $\alpha$ -Bromisobutyryl-*m*-toluid und *o*-nitranilid durchbrochen:

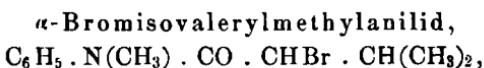
$\alpha$ -Brom.

Basen	Propionyl	Butyryl	Isobutyryl	Isovaleryl			
Benzylamin	92	▲	74	▲	72	▼	98
Anilin	99	▲	98	▲	83	▼	116
<i>o</i> -Toluidin	131	▲	109	▲	63	▼	125
<i>m</i> -Toluidin	80	▲	79	▼	91	▼	135
<i>p</i> -Toluidin	125	▲	92	▲	90	▼	124
<i>m</i> -Xylidin	166	▲	145	▲	103	▼	153
$\alpha$ -Naphtylamin	158	▲	151	▲	116	▼	172
$\beta$ -Naphtylamin	174	▲	134	→	135	→	145
Amidoazobenzol	185	▲	170	▲	167	▼	190
<i>o</i> -Nitranilin	62	▲	47	▼	68	▲	52
<i>m</i> -Nitranilin	137	▲	99	→	99	→	107
<i>p</i> -Nitranilin	135	▲	140	▲	123	▼	183

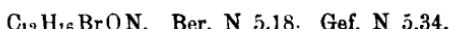
Bei den secundären Basen, deren Bromfettsäureabkömmlinge früher beschrieben wurden, sind die Schmelzpunktsunterschiede der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2852.

Homologen bzw. Isomeren meist viel geringer. Das bisher nicht bekannte



wurde vorläufig nur als ein bei  $160-163^{\circ}$  ( $b = 11\text{ mm}$ ) siedendes, dickes Oel erhalten.



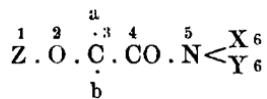
Verkettungshindernisse traten unter den einsäurigen Basen, wie früher mitgetheilt<sup>1)</sup>, nur beim Carbazol auf gegenüber dem Isobutyrylrest.

Die tabellarische Zusammenstellung zeigt folgendes Bild.

$\alpha$ -Brom.

Basen	Propionyl	Butyryl	Isobutyryl	Iso-valeryl			
Methylanilin	46	▲	Oel	▼	44	▲	Oel
Aethylanilin	Oel		Oel	▼	80	▲	Oel
Diphenylamin	109	▲	83	→	82	▼	110
Benzylanilin	78	▲	54		Oel	↗	96
Carbazol	125	▲	110		—		130
Piperidin	30?	▼	130	▲	122	↗	65

Die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Körper werden zur Zeit weiter untersucht, um zu erfahren, wann die Bildung des heterocatenen Systems



auf Schwierigkeiten stößt, da in ihm die Radicale X und Y zu dem einzuführenden Rest Z in der bei Kohlenstoff- sowie bei Kohlenstoff-Stickstoff-Ketten als »kritisch« erkannten Position 1 zu 6 stehen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2849.