

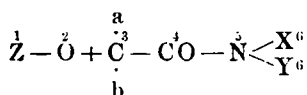
## 285. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

## LV. Derivate des Phenoxycet-Amids und -Anilids.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

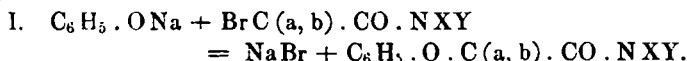
(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Im Folgenden beginne ich mit der Veröffentlichung der gemeinsam mit mehreren Schülern studirten Reactionen, die zur Bildung von Derivaten des Systems<sup>1)</sup>



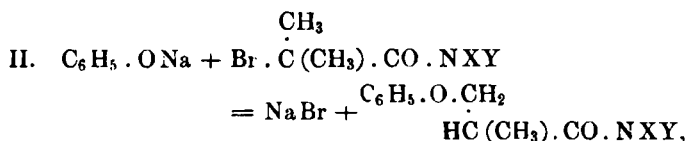
führen sollten. Es ist dies das erste heterokatene System, in welchem zwei untereinander verschiedene Glieder: Sauerstoff und Stickstoff vorkommen, dessen Bildung qualitativ und quantitativ vergleichend studirt wurde. Die vor einiger Zeit<sup>2)</sup> mitgetheilte Voraussetzung hat sich voll bestätigt: die in den Positionen 6 stehenden Reste sind von weitgehendem Einfluss auf die Art der Umsetzung von Phenolnatrium mit den  $\alpha$ -Bromfettsäureamidderivaten.

Die normale Verkettungsreaction musste zu  $\alpha$ -Phenoxycörpern führen:



Sie trat mehr oder weniger vollkommen, bezw. rascher oder langsamer, ein bei sämtlichen Combinationen, in denen

$X = H$ ;  $Y = C_6H_5$ ,  $C_6H_4 \cdot CH_3$ ,  $C_{10}H_7$  oder  $C_6H_4 \cdot NO_2$  war. Der Einfluss von a und b äusserte sich nur insofern, als, und zwar in untergeordneter Menge, bei einigen Combinationen neben dem  $\alpha$ -Verkettungskörper ein  $\beta$ -Isomeres entstand:



so z. B. bei den Isobutyrylderivaten des

Ortho-Toluidins:  $X = H$ ;  $Y = C_6H_4 \cdot CH_3$ ,

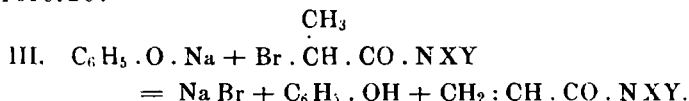
Para-Nitroanilins:  $X = H$ ;  $Y = C_6H_4 \cdot NO_2$ .

Hieraus ist ersichtlich, dass die Einführung des Phenoxylrestes in die  $\alpha$ -Stelle weit leichter gelingt als die Einführung des Anilin-(Toluidin-)Restes, die nach meinen früheren Mittheilungen<sup>3)</sup> vorwiegend in der  $\beta$ -Stelle erfolgt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3240 [1899]. <sup>2)</sup> l. c. und ebenda 33, 1610 [1900].

<sup>3)</sup> l. c. 30, 2314, 2318, 2475 [1897].

Als abnormer Verkettungsverlauf ist das Auftreten von Spaltungskörpern anzusehen. Im vorliegenden Falle wären zu erwarten gewesen: Phenol und Amidderivate der Acrylsäurereihe:

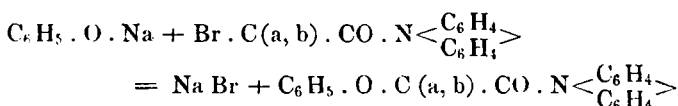


Dieser Process ist gleichfalls beobachtet worden, und zwar vorwiegend in den Fällen, in denen

$\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{Y} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  war. Hierbei äusserte sich auch der Einfluss der Alkylgruppen des Fettsäurerestes in der wohlbekannten Weise:

Propion- < Butter- < Isobutter- < Isovalerian-Säurerest, d. h. in der gezeichneten Reihenfolge nimmt die Verkettungsschwierigkeit bei den Derivaten der secundären Basen und mit- hin die Bildung der Spaltproducte zu.

Eine Abspaltung des basischen Restes ist nur bei den mit den Derivaten des Carbazols beabsichtigten Umsetzungen:



beobachtet worden, doch ist es bei diesen, überhaupt erst bei hoher Temperatur verlaufenden Processen nicht geglückt, neben regenerirtem Carbazol andere Spaltungskörper in analysenreinem Zustand zu isoliren.

Zum Schluss bemerke ich, dass alle Umsetzungen in indifferenten Lösungsmitteln: Benzol, Toluol und Xylol vorgenommen wurden, nur beim Carbazol musste Nitrobenzol verwendet werden.

Ein besonderes Interesse verdiente der zeitliche Verlauf der Umsetzungen. Hierüber werde ich im Zusammenhang am Schlusse der nächsten Mittheilungen berichten, nachdem ich die einzelnen Körper, die qualitative Aufklärung des Verkettungsverlaufes, sowie die Umstände, unter denen die Darstellung sich am leichtesten erzielen lässt, beschrieben haben werde.

Phenoxy-acetamid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .

P. Fritzsche<sup>1)</sup> hat den Körper aus Phenoxacetsäureäthylester und wässrigem Ammoniak dargestellt, die Actiengesellschaft für Anilinfabrication<sup>2)</sup> gewann ihn aus Chloracetamid und Phenol-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 20, 277 [1879].

<sup>2)</sup> D. R.-P. No. 108342 [1893].

natrium in Lösung, A. Morel<sup>1)</sup> erhielt ihn aus Ammoniak und Phenylglykolsäurephenylester. Als Hr. stud. A. Pessis 4 g Chloracetamid in Toluollösung mit 4.99 g pulverisirtem Natriumphenolat solange am Kühler kochte, bis Phenolphthalein keine alkalische Reaction mehr anzeigte, erhielt er 2.457 g reines Chlornatrium, mithin eine Umsetzung von 98 pCt. Das Toluolfiltrat lieferte reines, farbloses Phenoxyacetamid vom Schmp. 101°.

0.3670 g Subst.: 30.02 ccm N (21°, 761 mm). — 0.1559 g Subst.: 12.66 ccm N (17°, 759 mm).

$C_8H_9O_2N$ . Ber. N 9.40. Gef. N 9.32, 9.41.

$\alpha$ -Phenoxy-propionamid,  $C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.NH_2$ .

Das verwendete  $\alpha$ -Brompropionsäureamid ist im Vacuum unzersetzt flüchtig und siedet bei 135° (19 mm), nachdem zuvor ein Theil sublimirt ist. Hr. stud. J. Bloch erzielte aus 2 g, die in siedendem Toluol mit 1.52 g Natriumphenolat umgesetzt wurden, 1.29 g Bromnatrium. Da dasselbe nach der Titration (Volhard'sche Methode) rein war, so berechnen sich 96 pCt. Umsetzung. Das Toluolfiltrat lieferte farblose Blättchen, die nach dem Umkrystallisiren aus Toluol constant bei 132—133° schmolzen, sich in heissem Ligroin, Eisessig und Schwefelkohlenstoff leicht lösten.

0.1554 g Subst.: 11.8 ccm N (26°, 767 mm). — 0.1547 g Subst.: 11.6 ccm N (20°, 765 mm).

$C_9H_{11}O_2N$ . Ber. N 8.48. Gef. N 8.50, 8.63.

Der Körper muss die  $\alpha$ -Verbindung sein, da er identisch ist mit dem von L. Saarbach<sup>2)</sup> aus dem  $\alpha$ -Phenylmilchsäureester mit Ammoniak gewonnenen Product.

$\alpha$ -Phenoxy-butyramid,  $C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.NH_2$ .

Hr. stud. S. Werschow erhielt aus 2 g  $\alpha$ -Brombutyramid und 1.3976 g Natriumphenolat nach dem Kochen in Toluol bis zu neutraler Reaction 1.2098 g reines Bromnatrium, mithin 97 pCt. Umsetzung. Das Verkettungsproduct, das A. Luchmann<sup>3)</sup> aus Ammoniak und  $\alpha$ -Phenoxybutyrylchlorid gewonnen hatte, stellt farblose lange Nadeln vom Schmp. 123° (Luchmann: 111°) dar, die in kaltem Benzol, Toluol, Xylol, Ligroin und Alkohol schwer, in den heissen Solventien (mit Ausnahme von Ligroin), ebenso in kaltem Aceton, Aether und Chloroform, dagegen leicht löslich sind.

0.1967 g Subst.: 13.82 ccm N (22°, 758.5 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$ . Ber. N 7.82. Gef. N 7.90.

$\alpha$ -Phenoxy-isobutyramid,  $C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.NH_2$ .

Auch das als Ausgangsmaterial verwendete  $\alpha$ -Bromisobutyramid lässt sich im Vacuum unzersetzt destilliren. Ein Theil sublimirt, dann zeigt der Thermometer bei 17 mm den Sdp. 145°.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 21, 964 [1899].

<sup>2)</sup> Journ. f. pr. Chem. [2] 21, 156 [1880]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1422 [1896].

3 g lieferten mit 2.096 g Natriumphenolat in siedender Toluollösung (50 ccm) nach Eintritt neutraler Reaction 1.824 g Bromnatrium mithin 98 pCt. Umsetzung. Das Toluolfiltrat gab, nachdem zwei Drittel des Lösungsmittels im Vacuum abdestillirt waren, Krystalle, die sich als noch etwas bromhaltig erwiesen. Zur Darstellung der Verkettungsproducte wurden daher 5 g Natriumphenolat mit 7.15 g Bromisobutyramid in 50 ccm Xylol 8 Stdn. gekocht, dann mit wässriger Natronlauge geschüttelt, wobei Krystalle vom Schmp.  $113^{\circ}$  ausfielen. Eben solche hinterliess die Xylollösung nach dem Abdestilliren des Xylols im Vacuum. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Körper rein erhalten: Schmp.  $114^{\circ}$ . Derbe Nadeln, die in warmem Wasser, in Benzol, Aether löslich, in Aceton, verdünntem Alkohol leicht löslich, in Chloroform sehr leicht löslich sind. In kaltem Ligroin fast unlöslich, scheiden sie sich aus heisser Ligroinlösung sofort beim Abkühlen wieder aus.

0.2089 g Sbst.: 14.0 ccm N ( $17^{\circ}$ , 765 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$ . Ber. N 7.82. Gef. N 7.83.

$\alpha$ -Phenoxy-isovaleramid,  $C_6H_5.O.CH(i-C_3H_7).CO.NH_2$ .

5 g  $\alpha$ -Bromisovaleramid wurden mit 3.22 g Phenolnatrium und 50 ccm Xylol am Kühler gekocht. Vorgelegt war titrirte Salzsäure, um etwaiges Ammoniak nachweisen zu können: es trat indess keine Spaltung ein. Auch nach 50-stündigem Kochen war nicht vollständig neutrale Reaction eingetreten. Das erhaltene Bromnatrium wog 2.6634 g. Nach der Titration entsprach dies 2.56498 g 100-procent. Salz, mithin betrug die Umsetzung 89,7 pCt.

Der Verkettungskörper erstarrte sofort, nachdem die Xylollösung im Vacuum abdestillirt war. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin resultirten farblose, verfilzende Nadeln, die in den gebräuchlichen organischen Solventien schon in der Kälte löslich waren. Schmp.  $143^{\circ}$ .

0.1785 g Sbst.: 11.3 ccm N ( $23.5^{\circ}$ , 771 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N$ . Ber. N 7.52. Gef. N 7.22.

$\alpha$ -Phenoxy-acetanilid,  $C_6H_5.O.CH_2.CO.NH.C_6H_5$ .

Hr. stud. A. Pessis kochte in Toluol a) 2.73 g Natriumphenolat mit 4 g Chloracetanilid, b) 2.084 g Natriumphenolat mit 4 g Bromacetanilid. Nach 6 Stdn. reagirten beide Proben neutral. Aus der Bestimmung des Natrium-Chlorids bezw. -Bromids ergaben sich für a) 96, für b) 99.5 pCt. Umsetzung. Das Toluol wurde im Vacuum abdestillirt, die sich absetzenden Krystalle wurden erst aus Alkohol und Wasser, dann aus Ligroin umkrystallisirt. Es resultirten farblose, dünne, langgestreckte, anscheinend rechtwinklige Prismen vom Schmp.  $101.5^{\circ}$ .

(0.1931 g Subst.: 10.8 ccm N (20°, 765.5 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$ . Ber. N 6.16. Gef. N 6.36.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, schwerer löslich in kaltem Ligroin, Eisessig, Ammoniak, Mineralsäuren und Wasser. An seiner Identität mit dem inzwischen von A. Morel<sup>1)</sup> aus Phenylglykolsäurephenylester und Ammoniak erhaltenen Product (Schmp. 99–100°) ist nicht zu zweifeln.

$\alpha$ -Phenoxy-propionylanilid,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

Das als Ausgangsmaterial dienende  $\alpha$ -Brompropionylanilid ist im Vacuum unzersetzt flüchtig: Sdp. 186° bei 19 mm (Bad: 220°; Thermometer bis 170° im Dampf). 6 g dieses Körpers wurden von Hrn. stud. Bloch mit 3.06 g Natriumphenolat in Toluol 5–6 Stunden gekocht. Es war neutrale Reaction eingetreten. Die Umsetzung betrug nach der Titration des Bromnatriums 95 pCt. Der Verkettungskörper krystallisierte erst aus, nachdem das Toluol bis ungefähr zur Hälfte im Vacuum abdestilliert war. Die Verbindung stellt farblose, derbe, rhombische Tafeln (aus Ligroin) dar, Schmp. 118.5–119°. Sie destillierte bei 14 mm Druck zwischen 211–212° (Bad: 255°; Thermometer bis 175° im Dampf), wobei fast keine Zersetzung wahrzunehmen war: aus 2 g wurden 1.74 g erhalten.

0.1022 g Subst.: 0.2797 g  $CO_2$ , 0.0575 g  $H_2O$ . — 0.1132 g Subst.: 0.3088 g  $CO_2$ , 0.0678 g  $H_2O$ . — 0.1959 g Subst.: 10.08 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N$ . Ber. C 74.68, H 6.22, N 5.81.

Gef. » 74.65, 74.30, » 6.65, 6.29, » 5.87.

Der Körper ist schwer löslich in kalten Mineralsäuren, Eisessig, leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und heissem Aether.

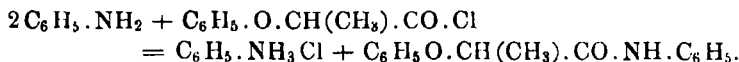
Dieselbe Substanz entsteht bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Phenoxypropionylchlorid mit Anilin, die Hr. stud. F. Mitt durchführte.

Das Säurechlorid wurde erhalten aus 10 g Phenoxypropionsäure und 12.5 g Phosphorpentachlorid. Die Reaction trat sofort ein. Als dann im Oelbad noch eine Stunde auf 80–90° am Rückflusskühler erhitzt worden war, wurde das Phosphoroxychlorid (7.9 g, ber. 9.2 g) im Vacuum abdestilliert (Sdp. 51°; b = 50 mm, Bad: 85–98°), hierauf die Badtemperatur gesteigert. Es destillierten 9.4 g Phenoxypropionylchlorid (ber. 11.1 g) zwischen 146–147° über (b = 55 mm; Bad: 180°). Das Säurechlorid ist ein farbloses Oel, das an der Luft raucht und von Wasser schwer umgesetzt wird. Seine Reinheit wurde geprüft, indem zur weiteren Verwendung die erhaltenen 9.4 g in wasserfreiem Benzol gelöst wurden. 5 g dieser Lösung (62.7 ccm) wurden mit alkoholischem Kali gekocht und dann nach Volhard titriert. Es ergab sich, dass das Chlorid rein war.

$C_9H_9O_2Cl$ . Ber. Cl 19.24. Gef. Cl 19.10.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 21, 964 [1899].

Die Umsetzung der Benzollösung mit dem gleichfalls durch Benzol verdünnten Anilin vollzog sich glatt im Sinne folgender Gleichung:



Nachdem die freiwillige Reaction vorüber war, wurde noch eine halbe Stunde im Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Aus dem Benzolfiltrat des Anilinchlorhydrats krystallisirten prachtvolle, seiden-glänzende Nadeln vom Schmp.  $119^{\circ}$ . Umkrystallisiren aus Benzol änderte den Schmelzpunkt dieses  $\alpha$ -Phenoxypropionylanilids nicht.

0.1719 g Subst.: 8.8 ccm N ( $22^{\circ}$ , 765 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. N 5.81. Gef. N 5.84.

$\alpha$ -Phenoxy-butyranilid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Hr. stud. S. Werschow erzielte beim Kochen von 3 g Brombutyranilid und 1.438 g Natriumphenolat in Xylol nach  $5\frac{1}{2}$ –6 Stunden neutrale Reaction. Umsetzung 94 pCt. Nach fast vollständigem Uebertreiben des Xylols im Vacuum hinterblieben Krystalle, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Wasserezusatz lange, dünne, farblose Nadelchen vom Schmp.  $93$ – $94^{\circ}$  darstellten, die im Vacuum unzersetzt flüchtig waren. Sie sind in kaltem Ligroin schwer, in den anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1005 g Subst.: 0.2756 g  $\text{CO}_2$ , 0.060 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 75.29, H 6.66.

Gef. „ 74.78, „ 6.63.

$\alpha$ -Phenoxy-isobutyranilid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Das als Ausgangsmaterial dienende  $\alpha$ -Bromisobutyranilid erleidet beim Erhitzen im Vacuum nur ganz geringe Zersetzung: der Druck von 30 mm ging auf 35 mm. Bei einer Badtemperatur von  $200$ – $240^{\circ}$  sublimirte ein Theil, die Hauptmenge destillirte zwischen  $160$ – $190^{\circ}$  als farbloses, rasch erstarrendes Oel. 15 g des Bromisobutyranilids wurden mit 7.19 g Natriumphenolat und 150 ccm Toluol gekocht. Nach 8 Stdn. trat neutrale Reaction ein. Erhalten 6.26 g Bromnatrium (ber. 6.38 g); nach dem Ergebniss der Titration waren 96 pCt. umgesetzt. Das nach dem Abdestilliren des Toluols Hinterbliebene betrug 15.5 g (ber. 15.8 g) und wurde aus verdünntem Alkohol fractionirt krystallisirt. Die ersten drei Fractionen enthielten denselben Körper, im Ganzen 10.6 g: farblose Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren bei  $93^{\circ}$  schmolzen. Aus der Mutterlauge konnte kein zweiter krystallinischer Körper isolirt werden. Es wurden noch 0.258 g filzige röthliche Krystalle, ferner 0.948 g fester

Körper erhalten, die beide nach Isonitril rochen, zuletzt blieben noch 2.86 g öligere Substanz. Ob in den zuletzt genannten Antheilen ein  $\rho$ -Isomeres zu suchen ist, blieb zweifelhaft (s. u.). Jedenfalls ist das isolirte Verkettungsproduct, die Hauptmenge, die normale  $\alpha$ -Verbindung. Sie destillirt unter 16 mm bei 210—211° (Bad: 255°; Thermometer bis 90° im Dampf) fast ohne Zersetzung und stellt farblose, seidenglänzende Nadeln dar, die in Ligroin schwer, in Alkohol löslich, in Aether leicht und in Benzol, Aceton und Chloroform sehr leicht löslich sind.

0.3315 g Sbst.: 16.0 ccm N (22°, 765 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N$ . Ber. N 5.49. Gef. N 5.50.

Um die Structur des Körpers aufzuklären, versuchte man zunächst, ihn zu der bekannten Phenoxyisobuttersäure<sup>1)</sup> zu spalten. 5 g, mit 1.65 g Kalihydrat, Alkohol und ganz wenig Wasser 4 Stdn. am Kühler gekocht, lieferten 4.8 g unzersetztes Anilid und nur eine geringe Menge Säure vom Schmp. 86°. Als dagegen 2 g Anilid mit alkoholischem Kali und ganz wenig Wasser im Einschmelzrohr 10 Stdn. auf 180° erhitzt wurden, entstanden 0.6 g Anilin (ber. 0.73 g) und 1.06 g krystallisirter Säure (ber. 1.41 g), die bei 94° schmolz und die  $\alpha$ -Säure (Schmp. 97°) nach dem Aussehen und der Löslichkeit sein musste. In der gleichen Weise wurden die oben erwähnten Antheile (4 g) aus der Mutterlauge des  $\alpha$ -Anilides im Schiessrohr mit alkoholischem Kali gespalten. Dabei resultirten durch Anilin verunreinigte warzenförmige Krystalle (1.4 g), die nach dem Umkrystallisiren bei 52—53° schmolzen und vielleicht mit dem früher beschriebenen  $\alpha$ -Aethoxyisobutyranilid (Schmp. 57°)<sup>2)</sup> identisch sind. Als Säure wurde auch hier die  $\alpha$ -Phenoxyisobuttersäure isolirt, Schmp. 90—95°.

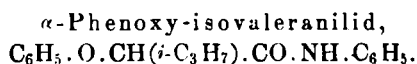
Weiterhin stellte Hr. stud. F. Mitt das Anilid aus dem Säurechlorid her. Das Chlorid der  $\alpha$ -Phenoxyisobuttersäure lässt sich im Gegensatz zu dem Propion-, Butter- und Isovalerian-Säurederivat nicht im Vacuum destilliren. Es tritt, nachdem das Phosphoroxychlorid aus dem Wasserbad abdestillirt ist, bei etwa 115° eine heftige Gasentwicklung ein, nachdem schon zuvor die Masse sich ganz dunkel gefärbt hat. Es wurde daher bei den folgenden und später zu beschreibenden Versuchen lediglich das Phosphoroxychlorid im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit wasserfreiem Benzol verdünnt, in einem Theil dieser Lösung das reactionsfähige Chlor bestimmt (durch Zersetzung mit Kali und Titration nach Volhard) und danach die Menge der Base (2 Mol.) berechnet. So lieferten z. B. 25 g Phenoxyisobuttersäure und 29.2 g

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 933 [1900].

<sup>2)</sup> A. Tiegerstedt, l. c. 25. 2928 [1892].

Phosphorpentachlorid 26.1 g dunkelviolett gefärbtes Säurechlorid, das mit Benzol auf 100 ccm gebracht wurde. 5 ccm Lösung enthielten 0.225 g Chlor, mithin waren in 26.1 g Chlorid 4.5 g Chlor oder 17.25 pCt. während das reine Phenoxyisobuttersäurechlorid 17.88 pCt. verlangt.

Die Reaction mit Anilin trat sofort ein. Aus dem Benzolfiltrat des Anilinchlorhydrats resultirten farblose Krystalle vom Schmp. 94°, die sich mit dem obigen  $\alpha$ -Phenoxyisobutyranilid als identisch erwiesen.



11.35 g Bromisovaleranolid, 5.14 g Natriumphenolat zeigten erst nach 36-stündigem Erhitzen in siedendem Xylol neutrale Reaction.

Nach der Bestimmung des Bromnatriums waren 92 pCt. umgesetzt. Aus der Xylollösung schieden sich, nachdem die Hälfte des Lösungsmittels im Vacuum abdestillirt war, Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Wasserzusatz gereinigt wurden. Der Körper krystallisirt aus Ligroin in farblosen, dicht verzweigten Nadeln, die bei 97° schmelzen, in Ligroin, Eisessig, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Alkohol und Aether löslich sind.

0.1482 g Sbst.: 0.4121 g CO<sub>2</sub>, 0.0952 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 75.83, H 7.06.

Gef. » 75.84, » 7.13.

Nach den oben gegebenen Umsetzungszahlen lässt sich in den beschriebenen 10 Fällen die normale Verkettung praktisch gut erzielen:

	pCt.		pCt.
Phenoxyacet-Amid	98	Phenoxyacet-Anilid	99
Phenoxypropionyl-Amid	96	Phenoxypropionyl-Anilid	95
Phenoxybutyr-Amid	97	Phenoxybutyr-Anilid	94
Phenoxyisobutyr-Amid	98	Phenoxyisobutyr-Anilid	96
Phenoxyisovaler-Amid	90	Phenoxyisovaler-Anilid	92,

nur bei den Isovalerderivaten zeigen ein kleiner Abfall der Procentzahlen und ein grösserer Zeitaufwand (36 bezw. 50 Stunden gegen 6–8 Stunden), dass die Verkettungsschwierigkeiten nicht leicht überwunden werden.

Die Bestimmung der Stundenzahl hier, sowie bei den Umsetzungen der folgenden Abhandlungen ist nicht sicher, da bei der Probeentnahme es sehr schwer ist, etwas Homogenes zu isoliren. Es hat sich in mehreren Fällen gezeigt, dass mehrfache Proben der festen Massen neutral reagirten, dass aber, als die ganze Reaktionsmasse in Wasser gelöst wurde, doch noch eine mehr oder minder starke alkalische Reaction auftrat. Es ist also richtiger, die Zeiten



so aufzufassen, dass vor ihrem Ablaufe jedenfalls noch nicht neutrale Reaction zu constatiren war.

Eine besonders sorgfältige Versuchsreihe des Hrn. stud. S. Gerbert liefert für die obigen und später mitzutheilenden Combinationen das Bild des Verkettungsverlaufs, nachdem die Ingredientien 1 Stunde in Benzol erhitzt waren. Zunächst wurde durch Controllversuche erwiesen, dass die Anwesenheit unzersetzter Bromfettsäureamide auf die Bestimmung des Broms im Bromnatrium nach Volhard keinen nennenswerthen Einfluss hat. Zur Erzielung gleichmässiger Resultate wurden stets 0.5 g Natriumphenolat verwendet, die molekulare Menge des Bromfettsäurederivats in Benzol (30 ccm) gelöst, am Kühler unter Ausschluss der Feuchtigkeit 1 Stunde im Wasserbade gekocht, dann der Kolben abgekühlt, mit 25 ccm verdünnter Salpetersäure angesäuert, im Scheidetrichter mit Wasser geschieden und damit ausgeschüttelt, bis keine Bromreaction mehr nachgewiesen werden konnte. Sodann wurde die wässrige Schicht auf 250 ccm gebracht und davon je 100 ccm nach Volhard mit  $\frac{n}{10}$ - Silber- bezw.

Rhodan-Lösung titirt. Besondere Versuche hatten ergeben, dass diese Brombestimmungen von unzersetztem Bromfettsäurederivat, das übrigens nur in geringer Menge in das Wasser übergegangen sein kann, nicht beeinflusst werden. Die Uebereinstimmung der einzelnen Versuche war eine genügende; im Maximum kamen Differenzen von 5 pCt. vor.

Es waren nach einer Stunde umgesetzt:

	pCt.		pCt.
Brompropion-Amid	95.2 bezw. 96.3	Brompropion-Anilid	27.4 bezw. 29.9
Brombutyr-Amid	91.6 » 95.1	Brombutyr-Anilid	16.2 » 18.6
Bromisobutyr-Amid	63.8 » 63.9	Bromisobutyr-Anilid	32.2 » 33.1
Bromisovaler-Amid	37.1 » 39.1	Bromisovaler-Anilid	16.2 » 16.2

Während mithin bei den Amid en (I) die wohlbekannte Reihenfolge:

I.  $C_6H_5.O.C(a, b).CO.NH_2$ , Propion- > Butter- > Isobutter- > Isovalerian-Säurerest auftritt, überflügelt bei den Aniliden (II).

II.  $C_6H_5.O.C(a, b).CO.NH.C_6H_5$ , Isobutter- = Propion- > Butter- = Isovalerian-Säurerest das Isobutyl das normale Butyl und ist keinesfalls kleiner als Propionyl. Dieses neue Verhältniss der vier Fettsäurereste finden wir wieder bei den Toluiden und Nitroaniliden.