

0.0952 g Sbst.: 0.1624 g CO₂, 0.0503 g H₂O.

C₁₇H₂₅N₇O₇. Ber. C 46.47. H 5.7.

Gef. » 46.52, » 5.87.

Schliesslich nehme ich mit Freuden die Gelegenheit wahr, Hrn. Professor Nef für freundliche Ueberlassung des Arbeitsgebietes und die bereitwillige Unterstützung, die er mir immer hat angedeihen lassen, meinen besten Dank auszusprechen.

Chicago, 9. Juni 1901.

328. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

LVIII. Umsetzung von Natriumphenolat mit den α -Bromfettsäurederivaten des Methyl- und Aethyl-Anilins.

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

(Eingegangen am 27. Juni 1901.)

Phenoxyacetmethylanilid, C₆H₅.O.CH₂.CO.N(CH₃).C₆H₅.

Als Ausgangsmaterialien dienten Chlor- und Brom-Acetmethylanilid, welche von Hrn. stud. A. Pessis aus Methylanilin (2 Mol.) dargestellt wurden, indem die Base a) 70 g, b) 42 g mit 400 ccm absolutem Aether vermischt und a) mit 40 g Chloracetylchlorid, b) mit 40 g Bromacetylbromid — in 200 ccm Aether gelöst — parthienweise versetzt wurde. Von den Halogenwasserstoffsalzen (Methylanilin-Chlorhydrat, Schmp. 120—121°, -Bromhydrat, Schmp. 98—99°) wurde abfiltrirt, das Filtrat mit verdünnter Essigsäure geschüttelt, geschieden, dann ebenso mit Wasser behandelt, schliesslich mit Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbade vom Aether befreit. Durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus Ligroïn wurden die Verbindungen rein gewonnen.

Chloracetmethylanilid, Cl.CH₂.CO.N(CH₃).C₆H₅.

Prismatische Tafeln, Habitus rhomboëdrisch mit abgestumpften Ecken, Schmp. 48°. Schwer löslich in Wasser, kaltem Ligroïn, leicht löslich in heissem Ligroïn, Aether, verdünntem Alkohol, sehr leicht löslich in kaltem Benzol, Aceton, Chloroform, starkem Alkohol.

0.2809 g Sbst.: 14.25 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

C₉H₁₀ONCl. Ber. Cl 19.34. Gef. Cl 19.31.

Bromacetmethylanilid, Br.CH₂.CO.N(CH₃).C₆H₅.

Grosse, farblose, prismatische Tafelaggregate, Schmp. 69°; Löslichkeit ähnlich der der vorigen Verbindung.

0.2500 g Sbst.: 10.9 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

C₉H₁₀ONBr. Ber. Br 35.09. Gef. Br 35.00.

Umsetzungen. 4 g Chlorderivat und 2.73 g Natriumphenolat reagierten nach 6-stündigem Kochen in Toluol neutral: 96 pCt. Umsatz. 4 g Bromderivat und 2.084 g Phenolat: 99.5 pCt. Umsatz.

Das Toluol wurde aus dem Wasserbade im Vacuum abdestillirt, die Rückstände wurden aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisirt. Das Phenoxyacetmethylanilid stellt treppenförmig zusammengewachsene, rechtwinklige Tafeln dar, einer Pyramide mit rechteckiger Basis ähnelnd. Schmp. 94°. Der Körper ist in Wasser, Mineralsäuren und Essigsäure unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, ferner in heissem Ligroin löslich.

0.1214 g Sbst.: 6.6 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. N 6.83. Gef. N 6.22.

α -Phenoxypropionylmethylanilid,

$C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$.

Als Ausgangsmaterial benutzte Hr. stud. J. Bloch das früher beschriebene α -Brompropionylmethylanilid, von dem nachzutragen ist, dass es im Vacuum ganz ohne Zersetzung destillirt: Sdp. 164° (Bad = 195°, b = 20 mm; Thermometer ganz im Dampf). Das farblose Destillat erstarrte sofort und schmolz bei 45°. (Die krystallisirte Verbindung schmilzt bei 46°.)¹⁾ — 5 g dieses Körpers und 2.4 g Natriumphenolat ergaben, nachdem sie 6–7 Stunden in Toluol bis zu neutraler Reaction gekocht worden waren: 81 pCt. Umsatz. Nachdem aus dem Filtrat vom Bromnatrium ein Theil des Toluols abdestillirt war, schieden sich beim Stehen des Rückstandes Krystalle aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt wurden. Derbe, rhombische Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser, Ligroin, Eisessig, löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff. Schmp. 57.5°. Im Vacuum destillirt die Verbindung quantitativ unzersetzt; Sdp. 206° (b = 18 mm; Bad: 228–230°, Thermometer bis 160° im Dampf). Das farblose Destillat erstarrte sofort und schmolz bei 57.5°.

0.0984 g Sbst.: 0.2706 g CO_2 , 0.0585 g H_2O .

$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. C 75.29, H 6.67.

Gef. » 75.00, » 6.60.

α -Phenoxybutyrylmethylanilid,

$C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$.

Hr. stud. S. Werschow verwendete als Ausgangsmaterial die unter 10 mm Druck zwischen 170–180° übergegangene ölige Fraction des Brombutyrylmethylanilids²⁾. Sie enthielt, wie die Zersetzung einer Probe mit alkoholischem Kali und Titration nach Volhard ergab,

¹⁾ Diese Berichte 30, 3177 [1897].

²⁾ l. c.

87.43 pCt. des für die reine Verbindung berechneten Broms. Dem entsprechend wurden auf 10 g dieses Oels 3.934 g Natriumphenolat genommen, die nach 5½—6-stündigem Kochen in Xylol neutrale Reaction und 83 pCt. Umsetzung ergaben. Das Xylol wurde im Vacuum abdestillirt und der Rückstand, der auch nach langem Stehen in strenger Kälte nicht krystallisirte, im Vacuum destillirt. Dabei ging er innerhalb weiter Grenzen über, ohne dass ein fester Siedepunkt beobachtet werden konnte. Eine unter 4 mm Druck zwischen 160—175° aufgefangene Hauptfraction ergab gleichwohl zur Formel $C_{17}H_{19}O_2N$ gut stimmende Zahlen:

0.1341 g Sbst.: 0.3723 g CO_2 , 0.0844 g H_2O . — 0.2581 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 764 mm). — 0.2861 g Sbst.: 13.56 ccm N (19°, 763.5 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. C 75.83, H 7.06, N 5.20,
Gef. » 75.73, » 7.04, » 5.11, 5.40.

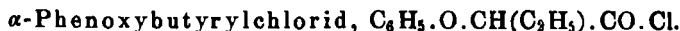
Das Analysenresultat und der Destillationsverlauf brachten mich auf die Vermuthung, dass hier ein Gemisch von Phenol und Crotonsäuremethylanilid vorliegen:



Das normale Verkettungsproduct, das α -Phenoxybutyrylmethylanilid hätte doch höher als das zuvor beschriebene Propionylderivat (Sdp. 206° bei 18 mm Druck) sieden müssen. Die ausgesprochene Vermuthung erwies sich als richtig. Als 9 g des Xylolrückstandes rectificirt wurden, trat folgende Zersplitterung ein:

		Bad	mm	
I.	—150°	170—190°	18	3.8 g
II.	150—155°	200°	18	2.0 »
III.	155—165°	200°	17	1.25 »
IV.	165—180°	220°	18	1.0 »
V.	180°	225°	18	0.5 »

Die erste Fraction ergab rectificirt bei 18 mm Druck: 1 g von 95—110° (als Phenol erkannt); 1 g von 110—130°; 1 g Rückstand. Dass die Spaltung nicht etwa erst bei der Destillation eintrat, sondern schon die Xylollösung die Spaltkörper enthielt, geht daraus hervor, dass das auf dem folgenden Wege von Hrn. stud. F. Mitt dargestellte α -Phenoxybutyrylmethylanilid sich im Vacuum unzersetzt destilliren liess.



30 g Phenoxybuttersäure und 34.63 g Phosphorpentachlorid reagierten schon beim Schütteln. Späterhin wurde im Oelbade erhitzt. Bei 85° trat Verflüssigung ein. Nachdem diese Temperatur 1 Stunde beibehalten worden war, wurde im Vacuum abdestillirt. Unter 38 mm Druck ging bei 55° Phosphoroxychlorid über. Dann stieg das Thermometer rasch. Zwischen 128—131° (Bad 160° gingen unter 38 mm

Druck 28.3 g Phenoxybutyrylchlorid (ber. 33.1 g) über. Das farblose Chlorid wird durch Wasser verhältnissmässig schwer zersetzt, zur Analyse wurde daher mit alkoholischem Kali gekocht.

1.04 g Sbst.: 52.25 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₁₀H₁₁OCl. Ber. Cl 17.88. Gef. Cl 17.72.

Zur Umsetzung mit Methylanilin (6.74 g) wurde die Base mit Benzol verdünnt, ebenso das Säurechlorid (6.252 g mit 30 ccm Benzol). Als die Benzollösungen vermischt waren, trat nach 4—5 Secunden heftige Reaction unter Wärmeentwicklung ein, wobei sich Methylanilinchlorhydrat ausschied. Nachdem noch $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht worden war, wurde abfiltrirt und das nach dem Abdunsten des Benzols hinterbliebene, noch etwas chlorhaltige Oel bei 69 mm Druck rectificirt. Sowohl der Vorlauf 135—220°, als die Fractionen 220—245° enthielten Chlor, dagegen war die Fraction 245—248° chlorfrei und muss nach ihrem Stickstoffgehalt als das α -Phenoxybutyrylmethylanilid angesehen werden:

0.1900 g Sbst.: 9.0 ccm N (26°, 768 mm).

C₁₇H₁₉O₂N. Ber. N 5.20. Gef. N 5.30.

Der Körper blieb auch nach längerem Stehen in der Kälte ein zähflüssiges Oel, das sich allmählich röthlich färbte.

α -Phenoxyisobutyrylmethylanilid,

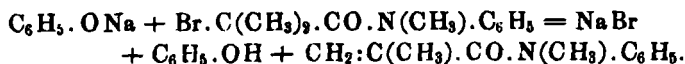
C₆H₅.O.C(CH₃)₂.CO.N(CH₃).C₆H₅,

konnte nicht auf dem soeben geschilderten Wege erhalten werden. Es trat zwar bei dem Zusammengiessen der Benzollösungen von Methylanilin (2 Mol.) und α -Phenoxyisobutyrylchlorid Erwärmung ein, aber es schied sich weder freiwillig noch nach zweistündigem Erwärmen im Wasserbade Methylanilinchlorhydrat aus. Nach dem Verdunsten des Benzols im Vacuum hinterblieb ein chlorhaltiges Oel, aus dem auch nach 10-tägigem Stehen im Eisschrank nichts auskrystallisirte. Das Oel wurde sodann unter 10 mm Druck rectificirt, wobei es von 135—210° überging. Die einzelnen Fractionen waren um so chlorreicher, je niedriger ihr Siedepunkt lag. In der relativ chlorärmsten (200—210° bei 10 mm, 190—210° bei 5 mm Druck) muss nach dem Folgenden der erwartete Körper enthalten sein. —

25 g α -Bromisobutyrylmethylanilid, Schmp. 45° (44°)¹⁾ wurden mit 11.79 g Natriumphenolat und 100 ccm Toluol 11 Stdn. bis zum Eintritt neutraler Reaction gekocht. Das abfiltrirte Bromnatrium wurde in Wasser gelöst und nach Volhard titirt: Umsetzung 90 pCt.

¹⁾ Diese Berichte 30, 3177 [1897].

Das dunkelbraun gefärbte Toluolfiltrat wurde mit Natronlauge geschüttelt und aus Letzterer das aufgenommene Phenol durch Ansäuern und Ausäthern isolirt: 7.2 g, ber. für folgende Gleichung 9.55 g:

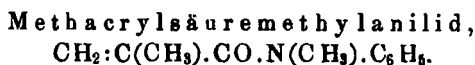


Es konnten mithin nur 2.35 g in die Verkettung eingetreten sein.

Dem entsprach auch das Fractionenbild, als der Rückstand der Toluollösung im Vacuum rectificirt wurde (Therm. bis 120° i. D.)

	mm	Bad	Sdp.	g	
I.	33	200—210°	155—160°	3.6	} erstarrte grösstentheils
II.	25	210—220°	154—160°	2.65	
III.	25	260°	160—180°	2.25	
IV.	24	270°	180—210°	3.55	} blieb ölig
V.	24	275°	210—211°	5.6	

Nach den Analysenresultaten sind die aus den ersten Fractionen resultirenden Krystalle (Dicke prismatische Tafeln aus Ligroin; Schmp. 57°; Sdp. 177° bei 33 mm Druck)



0.3357 g Sbst.: 0.9288 g CO₂, 0.2219 g H₂O. — 0.2220 g Sbst.: 15.5 ccm N (17°, 751 mm).

C₁₁H₁₃ON. Ber. C 75.43, H 7.43, N 8.00.

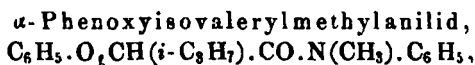
Gef. » 75.48, » 7.40, » 8.06.

Die letzte Fraction dagegen, ein wasserklares, dickes Oel, die ebenso wie die vorige sich als bromfrei erwies, stellt den in untergeordneter Menge entstandenen normalen Verkettungskörper, das α -Phenoxyisobutyrylmethylanilid, dar (Sdp. 210—211° bei 24 mm Druck).

0.2600 g Sbst.: 0.7198 g CO₂, 0.1669 g H₂O. — 0.5274 g Sbst.: 23.8 ccm N (17.5°, 752 mm).

C₁₇H₁₉O₂N. Ber. C 75.83, H 7.06, N 5.20.

Gef. » 75.52, » 7.02, » 5.14.



konnte nicht erhalten werden. Als 8.6 g Natriumphenolat mit 20.0 g α -Bromisovalerylmethylanilid (Sdp. 186° bei 55 mm)¹⁾ mit 50 ccm Toluol 7 Stdn. gekocht wurden, trat zwar neutrale Reaction ein und die Bestimmung des Bromnatrium ergab 81.1 pCt. Umsetzung, aber bei der Rectification des Toluolfiltrats stieg das Thermometer überhaupt nicht

¹⁾ Vergl. diese Berichte 31, 3240 [1898].

bis 200°. Im Vorlauf bis 160° ($b = 42$ mm), der ein Drittel betrug, konnten mehrere Phenole nachgewiesen werden, die Mittelfraction 160—170° ($b = 40$ mm) betrug gleichfalls ein Drittel, während die letzte Fraction 170—180° bei 27 mm und der Rückstand je etwa ein Sechstel ausmachten. Die Rectification der beiden letzten, etwas bromhaltigen Fractionen ergab als Hauptantheil ein farbloses Oel vom Sdp. 166—168° bei 36 mm Druck (Therm. ganz i. D.), das zwar noch 0.96 pCt. Brom enthielt, der Analyse zu Folge aber als

Dimethacrylsäuremethylanilid, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CO}.\text{N}(\text{CH}_3).\text{C}_6\text{H}_5$, angesehen werden muss.

0.2356 g Sbst.: 0.6553 g CO_2 , 0.1690 g H_2O . — 0.3410 g Sbst.: 21.6 ccm N (16°, 764 mm). — 0.2282 g Sbst.: 13.9 ccm N (20°, 768 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$. Ber. C 76.19, H 7.94, N 7.41.

Gef. » 75.88, » 8.03, » 7.42, 7.04.

Die Umsetzung von Phenolnatrium mit α -Brompropionylmethylanilid ergab nach einstündigem Kochen in Benzol 23.8 bzw. 24.5 pCt., mit α -Bromisobutyrylmethylanilid dagegen nur 1.27 pCt. Von der Bestimmung des n -Butyryl- und Isovaleryl-Derivates wurde abgesehen, da die betreffenden Bromkörper nicht krystallinisch erhalten werden konnten.

Die oben mitgetheilten Abweichungen von der normalen Verkettungsreaction liessen es nothwendig erscheinen, ein Vergleichsbild zu schaffen, um das Verhältniss von Phenoxykörper zum ungesättigten Derivat zu erkennen.

Zu diesem Behufe wählte ich die

Umsetzung des Phenolnatriums mit den Bromfettsäurederivaten des Aethylanilins.

Brompropionyläthylanilid¹⁾ wurde aus 49.9 g Brompropionylbromid und 55.9 g Aethylanilin, beide mit je 50 cm Xylol verdünnt, dargestellt. Nach dem Zusammengiessen wurde noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade digerirt, alsdann abgekühlt, vom Bromhydrat abfiltrirt und aus dem Filtrat das Xylol theilweise abdestillirt. Da ein Vorversuch, den Xylolrückstand im Vacuum zu destilliren, Zersetzung ergeben hatte, wurde in der Xylollösung das reactionsfähige Brom bestimmt (Kochen mit alkoholischem Kali und Titration nach Volhard). Gef. 16.6, bzw. 16.5 g. Da sich 18.5 g berechnen, so muss ein Theil des Brompropionylmethylanilids im Bromnatrium zurückgeblieben sein. Den 16.5 g Brom entsprachen 23.91 g Natriumphenolat, die mit der Xylollösung unter Zusatz von 50 ccm Xylol vier Stunden bis zu neutraler Reaction am Kühler im Oelbade gekocht wurden. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser übergossen,

¹⁾ Diese Berichte 30, 3180 [1897].

im Scheidetrichter mit überschüssiger wässriger Natronlauge [entsprechend 8 g Natriumhydroxyd, die nöthig wären, um alles Phenol (19.37 g) event. zu binden] geschüttelt und geschieden.

Die alkalische Schicht wurde mit Salpetersäure angesäuert, ausgeäthert und dann nach Volhard titirt. Es ergaben sich 98.97 pCt. Umsetzung. Aus der Aetherlösung resultirten 2.93 g Phenol (Sdp. 170—185°).

Die Xylolschicht wurde im Vacuum im Wasserbade bis zu constantem Gewicht erhitzt. Es resultirten 50.78 g Rohöl. Es sind daher statt der berechneten 55.6 g in Summa 53.71 g erhalten worden. Die erste Destillation des Rohöles lieferte folgendes Bild:

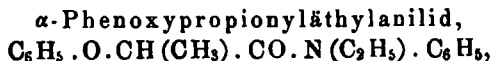
	mm	Bad	Sdp.	g
I.	52	230°	170—180°	2.4
II.	49	230°	180—190°	2.7
III.	48	240—250°	190—220°	5.93
IV.	47	260°	220—230°	16.55
V.	38	freie Flamme	230—250°	20.20

Rückstand: 1.78 g. Verlust 1.22 g. Sdp. 236° bei 38 mm.

Die Rectification über freier Flamme ergab bei 17 mm Druck (Thermometer bis 60° im Dampf) aus 46.8 g: 1.3 g Rückstand, 0.39 g Verlust und folgende Fractionen:

140—150°:	1.08 g.	190—200°:	3.00 g.
150—160°:	1.32 »	200—210°:	2.01 »
160—170°:	1.25 »	210—220°:	4.01 »
170—180°:	1.44 »	220—230°:	17.75 »
180—190°:	1.95 »	230—240°:	11.30 »

Das Meiste ging von 224—225° (17 mm) als schwach gelbes Oel über. Dasselbe enthielt nur 0.75 pCt. Brom und ist der Analyse (I, II) zufolge als



anzusehen.

I. 0.2209 g Subst.: 0.6117 g CO₂, 0.1433 g H₂O. — II. 0.3443 g Subst.: 16.4 ccm N (15.5°, 762 mm). — III. 0.3027 g Subst.: 14.1 ccm N (26°, 763 mm).

C₁₇H₁₉O₂N. Ber. C 75.83, H 7.06, N 5.20.

Gef. » I. 75.54, » 7.26, » II. 5.52, III. 5.19.

Nach längerem Stehen hatten sich in den oberhalb 210° aufgefundenen Fractionen farblose, dicke Krystalle abgeschieden, die in allen organischen Solventien sehr leicht, in Ligroin weniger leicht löslich waren. Schmp. 47.5° (aus Ligroin), rhombische Prismen (Analyse III).

Das Nebenproduct:

Acrylsäureäthylanilid, $\text{CH}_2\text{:CH.CO.N(C}_2\text{H}_5\text{).C}_6\text{H}_5$, musste im Vorlauf sein. Die Fraction 150—160° (b = 17 mm), die noch 1.65 pCt. Brom enthielt, kam in ihren Analysenwerthen den für obige Formel berechneten recht nahe.

0.2167 g Sbst.: 0.6013 g CO_2 , 0.1262 g H_2O . — 0.2179 g Sbst.: 14.0 ccm N (16°, 760 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. C 75.42, H 7.42, N 8.00.

Gef. » 75.69, » 6.53, » 7.48.

Brombutyryläthylanilid¹⁾ wurde aus 55.86 g Aethylanilin und 53.1 g Brombutyrylbromid in Aether-Verdünnung dargestellt. Es entstanden 50 g Bromhydrat (ber. 46.63); 54.7 g Aetherrückstand (ber. 62.33). Die Brombestimmung im Letzteren ergab 29.71 pCt. (ber. 29.62).

52.27 g wurden mit 22.45 g Natriumphenolat und 50 ccm Xylol in 5—6 Stunden neutral gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte genau wie beim Propionylderivat. Umsetzung 96.83 pCt. Phenol: 6.2 g (Sdp. 170—185°). Rohöl: 39.2 g. Die Destillation des Letzteren verlief ohne Gasentwicklung und unter äusserst geringer Zersetzung (Metallbad, Therm. bis 60° i. D.):

	mm	Sdp.	g
I	27—23	156—162°	4.94
II	23—21	162—165°	3.1
III	21—17	165—210°	13.6
IV	17—16	210—220°	10.6
V	16	220—230°	5.35

Rückstand 1.99 g. Verlust 0.11 g.

Zum Vergleiche mit der Tabelle des Propionylderivates wurde eine zweite Menge Rohöl (30.25 g), die in derselben Weise erhalten worden war, von 10 zu 10° im Vacuum destillirt (b = 11—12 mm), Thermometer bis 60° i. D.

I. 140—150°	0.18 g	VII. 200—210°	3.13 g
II. 150—160°	1.92 g	VIII. 210—220°	8.85 g
III. 160—170°	5.55 g	IX. 220—225°	1.08 g
IV. 170—180°	3.90 g	Rückstand	0.8 g
V. 180—190°	2.80 g	Verlust	0.14 g
VI. 190—200°	1.90 g		

Die Fraction III, deren Hauptmenge bei 167—168° übergang, enthielt zwar noch etwas Brom, muss aber ihrem Stickstoffgehalt nach als

Crotonsäureäthylanilid, $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CO.N(C}_2\text{H}_5\text{).C}_6\text{H}_5$, angesehen werden.

¹⁾ l. c.

0.3875 g Subst.: 25.5 ccm N (26°, 769 mm).

$C_{12}H_{15}ON$. Ber. N 7.41. Gef. N 7.45.

Das normale Verkettungsproduct musste in den hochsiedenden Antheilen stecken. Diese enthielten alle noch etwas Brom. Trotz mehrfacher Rectification im Vacuum ist es nicht gelungen, das

Phenoxybutyryläthylanilid,
 $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$,

rein darzustellen.

$C_{18}H_{21}O_2N$. Ber. C 76.32, H 7.42, N 4.94.

$C_{12}H_{15}ON$. » • 76.19, » 7.94, • 7.41.

199—200° (9 mm) } Gef. » 77.04, » 7.27, » 6.89.
 » » 77.22, » 7.71, » —

212° (12 mm) » — — » 6.57.

233° (36 mm) • — — • 7.69.

Bromisobutyryläthylanilid: 35 g (schöne Krystalle¹⁾) und 15.03 g Natriumphenolat reagierten, in 100 ccm Xylol gekocht, nach 4 Stunden neutral.

Umsetzung 96.51 pCt.; Phenol: 5.55 g (170—180°); Rückstand 25.48.

I. Destillation aus dem Metallbad:

	mm	Sdp.	g	
I.	29	158—163°	6.2	Rückstand: 1.01 g
II.	25	163—170°	4.2	Verlust: 1.24 g
III.	25—75	170—210°	7.05	
IV.	77	210—220°	1.35	
V.	54	238°	4.35	

Rectification zum Vergleich mit den Homologen: b = 20 mm; Thermometer bis 60° im Dampf; Zersetzung ganz unbedeutend; verwendet 22.8 g; Rückstand 0.35 g. Verlust 0.73 g.

130—140° 0.80 g 160—170° 8.30 g 190—200° 0.85 g

140—150° 1.32 g 170—180° 2.83 g 200—210° 0.60 g

150—160° 4.03 g 180—190° 1.61 g 210—213° 1.38 g

Es wurde nur ein Siedepunkt beobachtet: 161° bei 20 mm Druck. Diese Fraction (160—170°) enthält zwar noch 1.08 pCt. Brom, muss aber nach Siedepunkt und Analysenresultat als

Methacrylsäureäthylanilid, $CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$, angesehen werden.

0.2503 g Subst.: 0.6934 g CO_2 , 0.1735 g H_2O . — 0.2842 g Subst.: 17.3 ccm N (19°, 771 mm).

$C_{12}H_{15}ON$. Ber. C 76.19, H 7.94, N 7.41.

Gef. » 75.57, » 7.75, » 7.10.

50.8 g Bromisovalerylbromid und 50.38 g Aethylanilin lieferten nach dem Abfiltriren des Bromhydrates und Abdestilliren des Aethers

¹⁾ l. c.

ein Rohöl mit 15.36 g reactionsfähigem Brom. Dementsprechend wurde das Rohöl mit 22.26 g Natriumphenolat in Xylol gekocht. Nach vier Stunden war die Reaction neutral. Umsetzung 88.09 pCt. Phenol 11.3 g (170–185°). Rohöl 34.4 g.

I. Destillation über freier Flamme. Thermometer bis 60° im Dampf. Rückstand 1.10 g, Verlust 1.45 g. Bei 125° traten Dämpfe auf.

	mm	Sdp.	g
I.	40	170–178°	3.5
II.	83	178–180°	14.2
III.	30	180–200°	11.35
IV.	28	200–220°	2.0
V.	28	220–225°	0.8

Sdp. 178° bei 33 mm.

Rectification zum Vergleich mit den Vorigen: Thermometer bis 30° im Dampf. $b = 18-19$ mm.

I. 140–150°	0.18 g	IV. 170–180°	4.70 g	VII. 200–210°	1.14 g
II. 150–160°	4.35 g	V. 180–190°	1.00 g	Rückstand . .	0.50 g
III. 160–170°	17.81 g	VI. 190–200°	1.50 g	Verlust . . .	0.21 g

Die Hauptfraction, deren Siedepunkt bei 165° (18 mm Druck) lag, enthielt noch ca. 3 pCt. Brom und besteht zu Folge der Analyse der Hauptsache nach aus dem

Dimethacrylsäureäthylanilid, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CO}.\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{C}_6\text{H}_5$.

0.2886 g Sbst.: 0.7922 g CO_2 . 0.2178 g H_2O . — 0.2972 g Sbst.: 20.2 ccm N (14°, 758 mm).

$[\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}]$. Ber. C 76.85, H 8.37, N 7.88.

Gef. » 76.62, » 8.64, » 7.93.

Rechnet man die gegebenen Zahlen der Ausbeuten auf $\frac{1}{10}$ Mol. Natriumphenolat = 11.6 g um, so erhält man folgendes Bild:

	Prop.	But.	Isobut.	Isoval.
Procent. Umsetzung	99.0	96.3	96.5	88.1
Isolirtes Phenol	1.42	3.20	4.28	5.89
Fractionsintervalle bei	17 mm	11–12 mm	20 mm	18–19 mm
140–150°	0.52	0.12	1.02	0.09
150–160°	0.64	1.31	3.11	2.27
160–170°	0.61	3.79	6.40	9.02
170–180°	0.70	2.67	2.18	2.45
180–190°	0.95	1.91	1.24	0.52
190–200°	1.46	1.30	0.66	0.78
200–210°	0.98	2.14	0.46	0.59
210–220°	1.95	6.04	1.06	—
220–230°	8.61	0.74	—	—
230–240°	5.48	—	—	—

Hieraus ist ersichtlich, dass die Abweichung vom normalen Verkettungsverlauf zunimmt im Sinne

Propion- < Butter- < Isobutter- < Isovalerian-Säurerest,
d. h. die Verlängerung und Verzweigung der Fettsäurekette erschwert die Substitution des Broms durch Phenoxyl und begünstigt den Zerfall in Phenol und Acrylsäurederivate.

Hrn. Dr. R. Koch verdanke ich eifrige Hülfe bei den vorstehend beschriebenen Versuchen.

329. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

LIX. Umsetzungen von Natriumphenolat mit α -Bromfettsäurederivaten des Benzylanilins, Diphenylamins und Carbazols.

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

(Eingegangen am 27. Juni 1901.)

α -Phenoxypropionylbenzylanilid,

$C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.N(C_7H_7).C_6H_5.$

10 g Brompropionylbenzylanilid und 3.646 g Natriumphenolat hatten nach 8-stündigem Kochen in 50 ccm Toluol neutrale Reaction und 88 pCt. Umsetzung ergeben. Aus der Toluollösung erhielt Hr. stud. W. Kissin schneeweiße kugelige Krystallaggregate, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol stark glänzende Prismen vom Schmp. 111–112° lieferten.

0.1554 g Sbst.: 5.7 ccm N (18°, 768 mm). — 0.1582 g Sbst.: 6.0 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{23}H_{21}O_2N$. Ber. N 4.23. Gef. N 4.38, 4.50.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, ferner in kalten Mineralsäuren, löslich in heissem Wasser, Ligroin, in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, Chloroform, Aceton, sehr leicht löslich in diesen Solventien in der Hitze, ferner in kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

Dieses normale Verkettungsproduct ist das Hauptproduct der Reaction; denn als 2.9 g Natriumphenolat mit 7.9 g Brompropionylbenzylanilid in 50 ccm Xylol 8 Stunden gekocht worden waren, lieferte das mit Natronlauge ausgeschüttelte Xylolfiltrat direct 4.3 g Krystalle vom Schmp. 112° und nach dem Abtreiben im Vacuum weitere 2.95 g, Schmp. 91–106°, in Summa also 7.25 g, gegen 8.2 g ber. Durch Umkrystallisiren auch der letzteren Antheile wurde der Schmp. 110° erzielt. Es kann daher eventuell Acrylsäurebenzylanilid nur in untergeordneter Menge entstanden sein.