

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 $\alpha$ -Bromfettsäurederivaten des Benzylanilins, Diphenylamins und Carbazols.

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

(Eingegangen am 27. Juni 1901.)

$\alpha$ -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.

$\alpha$ -Phenoxybutyrylbenzylanilid,  
 $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot N(C_7H_7) \cdot C_6H_5$ .

15 g  $\alpha$ -Brombutyrylbenzylanilid und 5.23 g Natriumphenolat ergaben nach 10-stündigem Kochen mit 60 ccm Toluol 84 pCt. Umsetzung. Das Filtrat vom Bromnatrium hinterliess nach dem Verdampfen im Vacuum ein Oel, das, mit den verschiedensten Solventien behandelt, keine Krystalle gab. Nach den Analysen schien es ein Gemisch des Phenoxykörpers resp. Phenols mit dem

Crotonsäurebenzylanilid,  $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot N(C_7H_7) \cdot C_6H_5$ , zu sein.

$C_{23}H_{23}O_2N$ . Ber. C 80.00, H 6.66, N 4.05.

$C_{17}H_{17}ON$ . » » 81.27, » 6.77, » 5.58.

Gef. » 80.11, » 6.75, » 4.85, 4.84, 4.86.

Nach zweijährigem Stehen batten sich in dem dicken Harz grosse, farblose, sechseckige Tafeln in geringer Menge abgesetzt, die bei 82—83.5° schmolzen. Die Mutterlauge (5 g) derselben wurde bei 20 mm rectificirt: I. Fraction, bis 200°: 1 g, blieb ölig, enthielt Phenol; II. 220°: 1 g und III. 220—230°: 2 g wurden fest und gaben, auf Thon mit Ligroin gewaschen, farblose Krystalle: Schmp. 82°. Nach dem Stickstoffgehalt der Fraction III liegt das Crotonsäurebenzylanilid vor.

0.3260 g Sbst.: 15.6 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{17}H_{17}ON$ . Ber. N 5.58. Gef. N 5.41.

Fraction IV 230—250°: 0.5 g, wurde gleichfalls fest. Die Krystalle schmolzen nach dem Absaugen auf Thon zwischen 48° und 55° und sind offenbar ein Gemisch des Crotonderivates mit dem normalen Verkettungsproduct, dem  $\alpha$ -Phenoxybutyrylbenzylanilid, das Hr. Mitt nach folgendem Verfahren erhielt:

6.67 g Phenoxybutyrylchlorid wurden mit 30 ccm Benzol verdünnt und mit 12.3 g gleichfalls in Benzol gelösten Benzylanilins versetzt. Unter Wärmeentwicklung schied sich das Chlorhydrat der Base farblos ab, Schmp. 204°. Aus dem Filtrat wurde das Benzol abgedunstet, wobei ein grünlich gefärbtes, chlorhaltiges Oel hinterblieb, das nach 4-tägigem Stehen einen festen, schmutzig grünen Körper lieferte. Er wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroin (Sdp. 70—80°) farblos und bestand aus nadelförmigen, seidenglänzenden Krystallen, die sich von einem Punkte aus strahlenförmig verbreiteten. Schmp. 65°. Sdp. 245° bei 15 mm Druck.

0.1689 g Sbst.: 6.2 ccm N (23°, 768 mm).

$C_{23}H_{23}O_2N$ . Ber. N 4.05. Gef. N 4.18.

Ein Gemisch dieses Körpers mit dem oben beschriebenen Crotonderivat schmilzt bei etwa 51°.

$\alpha$ -Phenoxyisobutyrylbenzylanilid,  
 $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot N(C_7H_7) \cdot C_6H_5$ ,

konnte nur aus dem Säurechlorid und der Base erhalten werden. 20 ccm Benzollösung, deren Gehalt 5 g reinem  $\alpha$ -Phenoxyisobutyrylchlorid entsprach, gaben, mit 9 g in Benzol gelöstem Benzylanilin versetzt, unter Wärmeentbindung 4.9 g Chlorhydrat (Schmp. 195—197°). Aus dem Filtrat kamen noch 0.44 g (Schmp. 199°), dann 0.1 g (Schmp. 195—200°), in Summa also 5.44 g, ber. 5.53 g heraus. Nach dem Abdunsten des Benzols hinterblieben 9.03 g gelbes chlorhaltiges Oel (ber. 8.47 g). Nach längerem Stehen wurde das Oel in der Kälte theilweise fest. Es konnten auf Thon 3.89 g Krystalle vom Schmp. 45—47° isolirt werden, die aus Alkohol bei langsamem Verdunsten als farblose, grosse, prismatische, centimeterlange Tafeln erschienen, Schmp. 52—53°.

0.2629 g Sbst.: 0.7700 g  $CO_2$ , 0.1594 g  $H_2O$ . — 0.3081 g Sbst.: 14.9 ccm N (16°, 770 mm).

$C_{23}H_{23}O_2N$ . Ber. C 80.00, H 6.66, N 4.05.  
 Gef. » 79.95, » 6.78, » 4.55.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, Ligroin und kommt aus diesen Lösungsmitteln meist ölig heraus.

Bei der Umsetzung von 5.23 g Natriumphenolat mit 5 g  $\alpha$ -Bromisobutyrylbenzylanilid in siedendem Toluol wurden nach 10-stündigem Kochen 87 pCt. Umsetzung erzielt. Das Toluolfiltrat ergab ein orangegelb gefärbtes Oel, das der Analyse nach wohl der Verkettungskörper sein könnte,

0.1639 g Sbst.: 0.4793 g  $CO_2$ , 0.0976 g  $H_2O$ .

$C_{23}H_{23}O_2N$ . Ber. C 80.00, H 6.66, N 4.05.  
 Gef. » 79.75, » 6.62, » (4.95).

bei der Destillation im Vacuum aber sich als ein Gemisch von Phenol mit dem Methacrylsäurebenzylanilid erwies.

Bei 20 mm Druck destillirte bis 200° ein Oel, in welchem unschwer Phenol nachweisbar war, dann kam die Hauptfraction 200—210°, Sdp. 204° bei 15 mm Druck; sie blieb ölig, war etwas bromhaltig, muss aber nach Siedepunkt und Stickstoffgehalt als Methacrylsäurebenzylanilid angesehen werden.

0.3287 g Sbst.: 15.5 ccm N (24°, 771 mm).

$C_{17}H_{17}ON$ . Ber. N 5.58. Gef. N 5.34.

Die letzte Fraction, 210—230° bei 20 mm Druck, war zu gering, als dass man in ihr das normale Verkettungsproduct hätte suchen können.

$\alpha$ -Phenoxyisovalerylbenzylanilid,  
 $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(t-C_3H_7) \cdot CO \cdot N(C_7H_7) \cdot C_6H_5$ ,

wurde aus Benzylanilin (7.475 g) in Benzollösung mit 12.87 g  $\alpha$ -Phenoxyisovalerylchlorid (Sdp. 154° bei 32 mm), gleichfalls in Benzol

gelöst, dargestellt. Zur Mässigung der Reaction wurde gekühlt. Erhaltenes Chlorhydrat direct: 6.6 g (Schmp. 195—196°) nach 2-tägigen Stehen noch 0.63 g (Schmp. 200—201°). Die Benzollösung wurde längere Zeit im Vacuumexsiccator gehalten, ohne dass etwas Festes sich ausschied. Erst in der Winterkälte erschienen grosse Warzengebilde, die an der Oberfläche seidenpelucheartig glänzten. Die Krystalle waren von einer zähen Masse durchsetzt, die auf die Thonplatte gestrichen, verschwand. 13.1 g Rohmaterial verloren dabei 8.13 g und lieferten 4.97 trockene Krystallblätter. Aus Ligroin umkrystallisiert, erschienen sie als rechteckige Tafeln vom Schmp. 67°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol.

0.2035 g Sbst.: 0.5973 g CO<sub>2</sub>, 0.1296 g H<sub>2</sub>O. — 0.2035 g Sbst.: 0.5932 g CO<sub>2</sub>, 0.1282 g H<sub>2</sub>O. — 0.1709 g Sbst.: 6.3 ccm N (17.5°, 778 mm). — 0.3952 g Sbst.: 14.8 ccm N (15°, 772 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 80.22, H 6.96, N 3.90.

Gef. » 79.59, 79.52, » 7.12, 7.05, » 4.30, 4.45.

Bei der Umsetzung von Natriumphenolat (1.675 g) mit 5 g α-Bromisovalerylbenzylanilid (5 g) in 30 ccm siedendem Toluol waren nach 10-stündigem Sieden 78 pCt. des berechneten Bromnatriums entstanden. Die aus dem Toluolfiltrate sich ausscheidenden Krystalle erwiesen sich nach Schmelzpunkt (97°) und Bromgehalt (gef. 23.12, ber. 23.41 Br) als das Ausgangsmaterial (Sdp. 225° bei 16 mm Druck). Da die Mutterlauge zu gering war, um weitere Producte zu isoliren, wurden 20 g Bromisovalerylbenzylanilid mit 6.7 g Natriumphenolat in 100 ccm Xylol 15 Stdn. gekocht, dann mit Wasser und Natronlauge (zur Entfernung des abgespaltenen Phenols) geschüttelt, geschieden, getrocknet und im Vacuum erhitzt, bis das Thermometer 80° zeigte. Der Rückstand betrug 14.3 g. Er wurde bei 20 mm Druck in folgende Anthteile zerlegt:

I. — 220°: 3.69 g. II. 220—230°: 2.89 g. III. 225—227°: 3.09 g. IV. 227—240°: 3.10 g. V. 240—280°: 1.45 g. Rückstand 2.34 g.

Alle Fractionen enthielten Brom, die Hauptfraction ein zähes, gelbes Oel (Sdp. 226° bei 20 mm Druck), nur 0.86 pCt. Sie muss nach dem Stickstoffgehalt als Di-Methacrylsäurebenzylanilid angesehen werden.

0.3791 g Sbst.: 17.1 ccm N (18°, 772 mm).

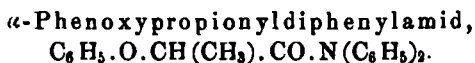
C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. N 5.28. Gef. N 5.29.

Entsprechend der Bildung dieses ungesättigten Derivates resultirten bei der Aufarbeitung der oben erwähnten alkalischen Ausschüttelung 3.6 g zwischen 170—185° aufgefangenen, sofort erstarrenden Phenols.

Die geschilderten Verkettungsschwierigkeiten bei den Benzylanilinderivaten finden auch ihren Ausdruck in den von Herrn Gerbert ermittelten Umsetzungswerthen nach einstündigem Kochen der Benzollösungen:

Propionyl 4.5; Butyryl 0.11; Isovaleryl 0.11—0.22 pCt. Umsetzung.

Auf die Diphenylaminderivate liess Hr. stud. P. Denissenko Natriumphenolat einwirken.



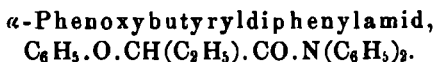
1.161 g Natriumphenolat und 3.042 g Brompropionyldiphenylamid hatten in siedendem Benzol nach 12 Stunden, ebenso wie nach 20 Stunden 82 pCt., in siedendem Toluol nach 17 Stunden 85, nach 48 Stunden 100 pCt., in siedendem Xylol nach 24 Stunden 82, endlich in siedender alkoholischer Lösung nach 8 Stunden 84.5 pCt. Umsetzung ergeben. Aus allen diesen Versuchen resultirte bei der üblichen Aufarbeitung nach dem Verdampfen des Lösungsmittels das normale Verkettungsproduct, das zuletzt durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Centimeterlange, farblose, durchsichtige Prismen mit glänzenden Flächen, Schmp. 93°.

0.1649 g Sbst.: 0.4810 g CO<sub>2</sub>, 0.0885 g H<sub>2</sub>O. — 0.1784 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 770 mm).

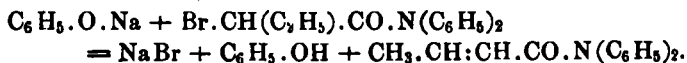
C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 79.49, H 6.00, N 4.42.

Gef. » 79.55, » 5.96, » 4.48.

Der Körper ist schwer löslich in Wasser, Mineralsäuren, Eisessig, kaltem Ligoïn; löslich in Alkohol, Aether, besonders in der Hitze, ferner leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff.



Die Umsetzung von Natriumphenolat (1.161 g) mit  $\alpha$ -Brombutyryldiphenylamid (3.19 g) verlief anormal; sie führte nicht zum Phenoxyderivat, sondern zu den Spaltungskörpern:



Die Umsetzungsprocente, aus dem Bromnatrium berechnet, waren in Toluol nach 22 Stunden: 87.5 bzw. 88.2; bei der fünffachen Menge der Materialien nach 48 Stunden: 90 pCt.; in Xylol (3.484 g Phenolat, 9.545 g Amid) nach 15 Stunden 89 pCt. (7.295 g Phenolat, 20 g Amid), nach 18 Stunden 80.1 pCt.; in Nitrobenzol (3.19 g Amid, 1.161 g Phenolat) nach anderthalb Stunden 87 bzw. 90.3 pCt., bei Verwendung der fünffachen Menge nach 2½ Stunden: 91 pCt.

Man erkennt also deutlich den Einfluss der Siedepunkts Höhen der Lösungsmittel. Die Filtrate vom Bromnatrium hinterliessen nach dem Verdampfen der Lösungsmittel Krystalle, die aus Alkohol und aus Ligoïn umkrystallisirt wurden. Aus letzterem Mittel, sowie aus

Alkohol und Wasser resultirten feine Prismen, Schmp. 115—116°. Den Analysen zu Folge liegt das Crotonsäurediphenylamid vor.

0.1258 g Sbst.: 0.3749 g CO<sub>2</sub>, 0.0705 g H<sub>2</sub>O. — 0.2091 g Sbst.: 0.6190 g CO<sub>2</sub>, 0.1196 g H<sub>2</sub>O. — 0.1856 g Sbst.: 9.2 ccm N (15°, 773 mm). — 0.1922 g Sbst.: 9.7 ccm N (20°, 772 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 81.01, H 6.32, N 5.90.  
Gef. » 81.24, 80.75, » 6.54, 6.25, » 5.90, 5.87.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, Eisessig, kaltem Ligroin, löslich in Alkohol, Aether, Benzol (besonders in der Hitze), ferner leicht löslich in Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff.

Das hier nicht erhaltene  $\alpha$ -Phenoxybutyryldiphenylamid gewann Hr. stud. F. Mitt. als er 10.64 g Diphenylamin und 6.252 g  $\alpha$ -Phenoxybutyrylchlorid, beide in Benzol gelöst, mit einander vermischte. Im Unterschied zu den seither beschriebenen derartigen Einwirkungen fand hier weder eine Temperaturerhöhung noch eine Salzausscheidung statt. Dagegen konnten nach  $\frac{3}{4}$ -ständigem Erhitzen auf dem Wasserbade 5.28 g (ber. 6.46 g) Diphenylaminchlorhydrat abfiltrirt werden (Schmp. 177—178°. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Benzols hinterblieb ein schwarz-graues, chlorhaltiges Oel, das beim Durchrühren in der Kälte und nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank ziemlich fest wurde. Die öligen Bestandtheile wurden von der Thonplatte aufgenommen, die zurückbleibenden, fast farblosen Krystalle (Schmp. 57°) mehrfach aus Ligroin (Sdp. 65—70°) umkrystallisirt. Färbende Verunreinigungen konnten durch Auskochen mit Ligroin vom Siedeintervall 40—50° ziemlich gut entfernt werden. Das reine  $\alpha$ -Phenoxybutyryldiphenylamid stellt farblose Blättchen dar, die bei 67° schmelzen.

0.1836 g Sbst.: 7.1 ccm N (24°, 768 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 4.22. Gef. N 4.35.

$\alpha$ -Phenoxyisobutyryldiphenylamid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.O.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO.N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, konnte nach keiner der beiden, zuvor beschriebenen Methoden erhalten werden. 3.484 g Natriumphenolat setzten sich mit 9.545 g Bromisobutyryldiphenylamid nach 7-stündigem Kochen in Xylol zu 90 pCt. um. Auch als 7.295 g Phenolat und 20 g Amid in Xylol 23 Stunden gekocht wurden, war die Reaction nicht neutral, die Umsetzung betrug 91.8 pCt.; dagegen lieferten 25.45 g Amid, mit der entsprechenden Menge Phenolat in Nitrobenzol gekocht, schon nach 2 Stunden 98 pCt. des theoretisch berechneten Bromnatriums. Die aus dem Filtrat nach dem Verdampfen resultirenden Krystalle wurden durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Ligroin bromfrei und stellten dann farblose rechteckige Tafeln oder

feine Nadeln dar, die bei  $108^{\circ}$  schmolzen und in der Löslichkeit dem Crotonsäurederivat (s. o.) ähnelten. Nach der Analyse liegt das

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

vor.

0.19405 g Sbst.: 0.5737 g  $\text{CO}_2$ , 0.1134 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1678 g Sbst.: 8.6 ccm N ( $19^{\circ}$ , 769 mm). — 0.1700 g Sbst.: 9.1 ccm N ( $19.5^{\circ}$ , 762 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}$ . Ber. C 81.01, H 6.32, N 5.90.

Gef. » 80.67, » 6.54, » 5.96, 6.15.

Bei der Einwirkung einer Benzollösung von  $\alpha$ -Phenoxyisobutyrylchlorid (100 ccm, enthaltend 5.45 g Chlorid) auf eine Benzollösung von Diphenylamin (9.28 g) trat weder Erwärmung noch Ausscheidung ein. Nachdem sich innerhalb 15 Minuten keine Veränderung ergeben hatte, erhitze Hr. stud. F. Mitt die Masse zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Auch dann schied sich kein Diphenylaminchlorhydrat ab. Erst nach dem Abdunsten der Hauptmenge des Benzols hatten sich wenige schmutzige Krystalle des Chlorhydrats abgesetzt. Das Oel wurde abgesogen und, nachdem es auch nach längerem Stehen im Eisschrank nicht fest geworden war, bei 37 mm destillirt. Dabei stellte es sich heraus, dass alle Fractionen chlorhaltig waren. Die Haupttheile (Sdp.  $150-180^{\circ}$  und  $180-188^{\circ}$ ) am wenigsten. Diese wurden nach einiger Zeit fest und lieferten nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin Diphenylamin, Schmp.  $54^{\circ}$ .

0.1581 g Sbst.: 11.4 ccm N ( $24.5^{\circ}$ , 766 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}$ . Ber. N 8.30. Gef. N 8.13.

Höher siedende Antheile, in denen das Phenoxyisobutyryldiphenylamid hätte sein können, waren überhaupt nicht vorhanden.

$\alpha$ -Phenoxyisovaleryldiphenylamid,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{O}.\text{CH}(\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7).\text{CO}.\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , ist gleichfalls nicht erhalten worden, obwohl die Umsetzung der Ingredientien zu reichlichen Mengen der Halogenverbindungen führt. So wurden aus 12.4 g Diphenylamin und 7.8 g  $\alpha$ -Phenoxyisovalerylchlorid (beide in Benzol gelöst) nach längerem Stehen folgende krystallinische Fractionen ausgeschieden, filtrirt, gewogen und im Schmelzpunkt mit Diphenylaminchlorhydrat (Schmp.  $177-178^{\circ}$ ) verglichen: I. 1.57 g ( $176^{\circ}$ ); II. 2.8 g ( $175^{\circ}$ ); III. 0.97 g ( $174.5-175.5^{\circ}$ ); IV. 1.18 g ( $175^{\circ}$ ); V. 0.08 g ( $172^{\circ}$ ), in Summa 6.6 g (ber. 7.506 g).

Die letzte ölige Mutterlauge, die nach dem Verdampfen des Benzols 10.29 g betrug, war olivgrün und sehr dick, gab keine Krystalle und zersetzte sich bei dem Versuch, sie im Vacuum zu destilliren, unter Abgabe von Diphenylamin. Die relativ hohe Ausbeute an Chlorhydrat, sowie der Umstand, dass bei der Destillation unter 10 mm Druck noch höhere Fractionen ( $210-235^{\circ}$ ;  $235-280^{\circ}$ ) auftraten, rechtfertigen den Schluss, dass Phenoxyisovaleryl-

chlorid mit Diphenylamin eher normal reagirt, als das zuvor erwähnte Phenoxyisobutyrylchlorid. Darin ist eine Aehnlichkeit gegeben mit den Reactionen des  $\alpha$ -Bromisobutyryl-, bezw. -Isovaleryl-Bromids mit Carbazol<sup>1)</sup>.

3.322 g Bromisovaleryldiphenylamid und 1.161 g Natriumphenolat ergaben mit 50 ccm Toluol 48 Stdn. gekocht: 79 pCt. Umsetzung, in Nitrobenzol bei denselben Mengen nach 2 Stdn.: 88.5 pCt., bei Verwendung der fünffachen Menge nach 4 Stdn.: 98.5 pCt., endlich in 200 ccm Xylol (8.73 g Phenolat und 25 g Amid) nach 17-stündigem Kochen 94 pCt. Umsetzung. Aus den Verdampfungsrückständen der Bromnatriumfiltrate konnten durch Umkrystallisiren aus Alkohol, sowie aus Ligroin bromfreie, farblose, schöne Nadeln gewonnen werden, die unter dem Mikroskop als langgestreckte Prismen erschienen. Auch hier liegt in diesem bei 99° schmelzenden Körper nicht das normale Verkettungsproduct, sondern das

Dimethacrylsäurediphenylamid,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CO}.\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  vor, dessen Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen der obigen niedrigen Homologen sind.

0.2079 g Sbst.: 0.6198 g  $\text{CO}_2$ , 0.1268 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1384 g Sbst.: 0.4113 g  $\text{CO}_2$ , 0.0873 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1700 g Sbst.: 8.2 ccm N (11°, 768 mm). — 0.1678 g Sbst.: 8.3 ccm N (15°, 768 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}$ . Ber. C 81.27, H 6.77, N 5.57.

Gef. » 81.33, 81.05, » 6.90, 7.01, » 5.81, 5.85.

Vom Carbazol existiren bekanntlich nur das  $\alpha$ -Brom-Propionyl-, -Butyryl- und -Isovaleryl-Derivat, während das  $\alpha$ -Bromisobutyryl-derivat nicht dargestellt werden konnte<sup>2)</sup>. Mit Natriumphenolat setzten sich die ersten drei genannten Körper nach 12-stündigem Kochen weder in Benzol, noch Toluol, noch Xylol in nennenswerther Menge um. Die Reactionsfähigkeit des Bromatoms ist also noch viel mehr geschwächt als bei den entsprechenden Diphenylaminderivaten. Dagegen wurde verhältnissmässig rasch (bei Brompropionyl schon nach 50 Minuten) Neutralität erzielt, als die Ingredientien mit Nitrobenzol gekocht wurden. Die verschiedenen Salztheile erwiesen sich als hochprocentiges Bromnatrium (95—97-proc.). Ein wesentlicher Unterschied im Verhalten der drei Säurederivate war nicht zu beobachten, da bei Verwendung von 3.84 g Natriumphenolat Brompropionyl- und Bromisovaleryl-Carbazol je 80 pCt., Brombutyrylcarbazol 85 pCt. Umsetzung ergeben hatten. Die vom Bromnatrium heiss abfiltrirten Nitrobenzollösungen ergaben beim Abkühlen Krystalle, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei allen drei Combinationen als farblose Blättchen vom Schmp. 238° erschienen und unschwer als Carbazol erkannt werden konnten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2848 [1898].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2848 [1898].

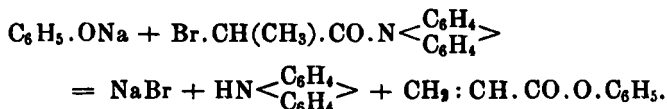


0.1562 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 772 mm). — 0.1074 g Sbst.: 0.3411 g CO<sub>2</sub>, 0.0524 g H<sub>2</sub>O. — 0.1952 g Sbst.: 13.5 ccm N (18.5°, 772 mm).

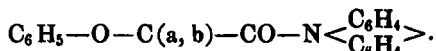
C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N. Ber. C 86.22, H 5.38, N 8.38.

Gef. » 86.63, » 5.46, » 8.64, 8.09.

Das Schicksal des Fettsäurerestes konnte trotz mehrfacher Versuche nicht mit Sicherheit aufgeklärt werden. Möglicherweise spielt sich die Reaction hier so ab, dass Acrylsäurephenylester entsteht, dessen Siedepunkt zwar nicht bekannt ist, aber sehr nahe dem des Nitrobenzols liegen muss:



Jedenfalls sind die Schwierigkeiten, die der Bildung des normalen Verkettungssystems

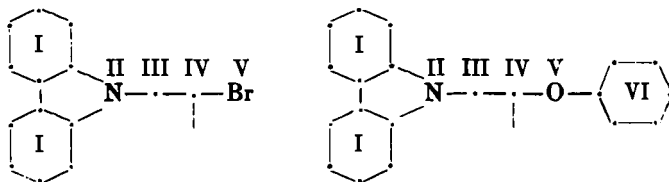


sich entgegenstellen, hier grösser als bei allen, seither untersuchten, secundären Basen, bei welchen wenigstens der Propionylrest (a = H, b = CH<sub>3</sub>) noch das normale Product geliefert hatte. Weiterhin zeigten sich auch die Phenoxyfettsäurechloride unfähig, den Wasserstoff des Carbazols zu substituieren. Nach längerem Kochen in Benzollösung am Rückflusskühler wurde sowohl bei Phenoxypropionyl- als Phenoxybutyryl- und Phenoxyisovaleryl-Chlorid nach dem Erkalten das verwendete Carbazol unverändert wiedergefunden, Schmp. 238°.

0.1818 g Sbst.: 13.4 ccm N (24°, 766 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N. Ber. N 8.38. Gef. N 8.34.

Der Phenoxyrest bringt mithin die bei den Bromkörpern:



noch zu Tage getretenen Einflüsse der Veränderungen am Kohlenstoff IV<sup>1)</sup> vollständig zum Verschwinden.

Wegen des schon qualitativ abnormen Verkettungsverlaufs der Diphenylamin- und Carbazol-Derivate wurde von Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeiten abgesehen. Dass Diphenylamin bedeutend mehr erschwert wie Benzylanilin, ist auch schon deutlich ersichtlich

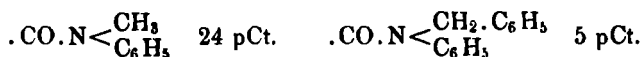
<sup>1)</sup> loc. cit. 2849.

aus dem Vergleich der Stundenzahl, nach welcher die Reactionen zum Stillstand (Neutralität) gekommen waren,

	Prop.	Butt.	Isovaler.
Benzylanilid . . . . .	8 Std.	10 Std.	10 Std.
Diphenylamid . . . . .	17 „	22 „	48 „

wobei als Lösungsmittel Toluol diene.

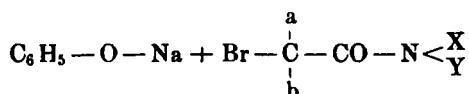
Wie viel Benzyl ungünstiger ist als Methyl, ersieht man aus dem Vergleich der Bildung der  $\alpha$ -Phenoxypropionylderivate nach einstündigem Kochen in Benzol:



Die anderen Derivate der secundären Basen hatten, wie oben mitgeteilt wurde, so keine Unterschiede gezeigt, da die Umsetzung nach einstündigem Kochen in Benzol nicht bestimmbar war.

Es erübrigt noch, die dynamische Scala der basischen Radicale zusammenzustellen und aus den 63 Combinationen der Abhandlungen LV—LIX eine Gesetzmässigkeit abzuleiten.

Im Schema:



waren vertreten und ergaben nach einstündigem Kochen in Benzol im Mittel, auf ganze Zahlen abgerundet, die folgenden Procentmengen Bromnatrium, neben denen der Schmelzpunkt des  $\alpha$ -Phenoxyderivates steht:

X	Y	a	b	a	b	a	b	a	b
		H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
		pCt.	Schmp.	pCt.	Schmp.	pCt.	Schmp.	pCt.	Schmp.
H	H	96	133°	93	123°	38	143°	64	114°
H	$\alpha$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	55	131°	48	148°	18	102°	50	98°
H	<i>m</i> -NO <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	51	118°	32	81°	23	77°	52	119°
H	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	41	142°	26	108°	16	125°	61	188°
H	$\beta$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	30	117°	22	117°	13	126°	32	158°
H	<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub>	29	90°	21	102°	15	117°	39	62°
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	29	119°	17	94°	16	97°	33	93°
H	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub>	28	93°	13	93°	11	90°	33	83°
H	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub>	30	115°	19	124°	16	122°	26	124°
H	<i>o</i> -NO <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	23	88°	18	Oel	7	47°	45	72°
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	24	58°	—	Oel	—	—	1	Oel
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5	112°	0	65°	0	67°	—	53°
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0	93°	—	67°	—	—	—	—

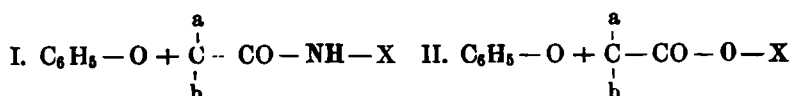
Die grösste Umsetzung zeigten die Amide. Der Abfall von den normalen Ketten zu den verzweigten Isoderivaten ist bei ihnen

geringer als er seiner Zeit<sup>1)</sup> bei der Verwendung der Aethylester in Ligroinlösung vom Siedeintervall 65—70° nach einer Stunde beobachtet wurde:

	Prop.	Butt.	Isobutt.	Isovaler.
Amide . . . . .	96	93	64	38
Aethylester . . . . .	92	88	16	11

Bei den monosubstituirten Amidien ist Isobutyryl gleich normal-Butyryl nur im Falle  $\alpha$ -Naphtyl, sonst begünstigt Isobutyryl stets mehr als Butyryl, ein Verhältniss, dass hier zum ersten Male in 8 Fällen näher constatirt wurde.

Die in der Tabelle eingehaltene Reihenfolge der Basen gilt, wie man sieht, für alle vier Fettsäureradiale. Nur drei Ausnahmen fallen sofort auf: Die Isobutyryl-Combinationen mit *o*-Toluidin, *o*- und *p* Nitroanilin. Sie durchbrechen nicht allein die sonst gültige Reihenfolge der Basen, sondern sind auch die einzigen, bei denen die Isobutyrylwerthe um ein Beträchtliches sogar die Propionylwerthe überflügeln. Da gerade bei diesen drei Combinationen nachgewiesen wurde, dass das dem normalen Verkettungsprocess entsprechende  $\alpha$ -Phenoxyderivat nicht das einzige Reactionsproduct ist, dass die Bildung von  $\beta$ -Isomeren resp. von Methacrylsäurederivat nebenher läuft, so sind die ermittelten Zahlen natürlich nicht eindeutig. Es wird durch weitere Studien an dem System II:



aufzuklären sein, ob die beobachteten Anomalien von der Gruppe NH. oder von den Radicalen X veranlasst werden.

Meinen HHrn. Assistenten Dr. Koch und Reinfeld sage ich auch hier noch einmal meinen herzlichsten Dank für ihre bewährte Mitarbeiterschaft.

### 330. L. Flatow: Ueber die Einwirkung von Brom und Chlor auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester.

(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

Im Anschluss an die Arbeit von C. Liebermann und mir<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Jod auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester habe ich jetzt auch das Verhalten desselben gegen Brom und Chlor studirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1250 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2433 [1900].