

$C_5H_{11}O.(CH_2)_2.CO_2K$, entstehendem Amyloxybutan, $C_5H_{11}O.(CH_2)_4.O$
 C_5H_{11} , durch Erhitzen mit BrH dargestellt hat. Die Ausbeute beträgt
 auch etwa 70 pCt. der Theorie.

0.1672 g Sbst.: 0.2900 g $AgBr$.

$Br.(CH_2)_4.Br$. Ber. Br 74.07. Gef. Br 73.80.

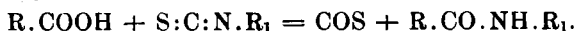
Aus der von Hamonet bereits ausgeführten Ueberführung des
 Dibrombutans in Adipinsäure, folgt mit Sicherheit dessen Constitution,
 und bei der dem Bromphosphor ganz analogen Wirkungsweise des Chlor-
 phosphors kann auch im Dichlorbutan die Stellung 1.4 der Chloratome
 als ziemlich sicher angenommen werden. Das von Gustavson und
 Demjanoff schon vor längerer Zeit¹⁾ aus Tetramethyldiamin er-
 haltene Dibrombutan dürfte wohl ähnlich wie ihr aus Pentamethylen-
 diamin dargestelltes Dibrompentan ein unreiner Körper gewesen sein.

661. Otto Diels und Erich Beccard: Zur Kenntniss acylierter Allylamine.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. November 1906.)

Bekanntlich reagiren die Senföle mit organischen Säuren unter
 Entwicklung von Kohlenoxysulfid und Bildung alkylirter Säureamide:



So gelang es z. B. Kay²⁾, durch Erhitzen von Benzoëssäure mit
 Allylsenföl Allylbenzamid ohne Schwierigkeit in grösseren Mengen
 darzustellen.

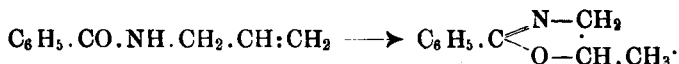
Wir haben diese Versuche aufgegriffen, in der Hoffnung, das
 Benzoylderivat des Allylamins für synthetische Versuche verwerthen
 zu können, wobei wir vor allem an die Synthese von Amino- und
 Oxyamino-Säuren dachten. Für die Darstellung derartiger Verbindungen
 aus Allylbenzamid kommen mehrere Methoden in Betracht,
 von denen uns am aussichtsreichsten die Umwandlung in Halogenide
 und deren Umsetzung mit Natriummalonester erschien.

Freilich ist das von Kay entdeckte Allylbenzamid kein sehr
 geeignetes Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Halogeniden;
 denn bei der Behandlung mit Halogenwasserstoff findet zwar in sehr
 geringem Betrage eine normale Addition an die Doppelbindung statt,

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 543.

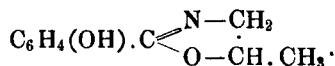
²⁾ Diese Berichte 26, 2848 [1893].

in überwiegendem Maasse indessen erfährt das Molekül eine Umlagerung in 5-Methyl-2-phenyl-4.5 dihydrooxazol¹⁾:

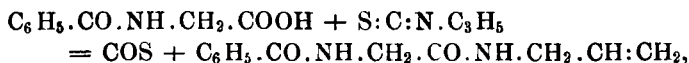


Wir haben uns in Folge dessen bemüht, andere Acylderivate des Allylamins aufzufinden, bei denen bei der Behandlung mit Halogenwasserstoff diese Umlagerung ausbleibt.

Unsere ersten Versuche galten der Salicylsäure. Sie reagirt gleichfalls sehr glatt mit Allylsenfö!; allein das prächtig krystallisirende Allylsalicylamid erwies sich für die weitere Untersuchung ebenso unbrauchbar, wie Allylbenzamid, da beim Versuch, Halogenwasserstoff anzulagern, als Hauptproduct das 5-Methyl-2-oxyphenyl-4.5-dihydrooxazol erhalten wurde:

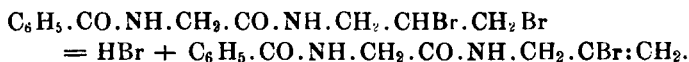


Wir fanden dann in der Hippursäure ein für unsere Zwecke geeignetes Material. Sie liefert mit Allylsenfö! in normaler Reaction Allylhippuramid:



das von Bromwasserstoff zunächst in ein lockeres Salz, bei energischerer Einwirkung dagegen in Brompropylhippuramid übergeführt wird. Es gelang uns nicht, das Letztere mit Natriummalonester umzusetzen. Vielmehr wurde der Bromkörper, — sofern er überhaupt verändert wurde —, stets in Allylhippuramid zurückverwandelt.

Lagert man statt Bromwasserstoff freies Brom an die Allylverbindung an, so entsteht sehr glatt Dibrompropyl-hippuramid, das bei der Behandlung mit Natriummalonester oder Natriumäthylat 1 Molekül Bromwasserstoff verliert und in Bromallylhippuramid übergeht:

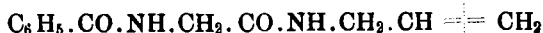


Dass hierbei das endständige Bromatom herausgenommen wird, ist von vornherein recht wahrscheinlich. Das Verhalten der Substanz, vor allem die ausserordentliche Widerstandsfähigkeit des Bromatoms gegen Alkalien und Ammoniak spricht gleichfalls für diese Annahme.

Ein directer Beweis endlich für ihre Richtigkeit kann in dem Verhalten des Bromkörpers gegen Ozon erblickt werden. Das bromfreie Allylhippuramid wird nämlich durch dieses Oxydationsmittel

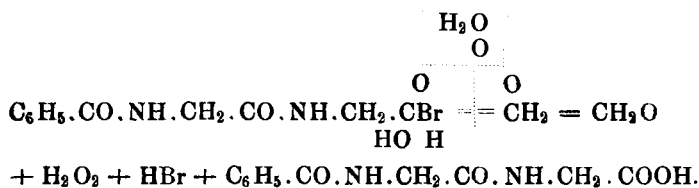
¹⁾ loc. cit. Vergl. auch Gabriel und Haymann, diese Berichte 23, 2499 1890].

unter Bildung eines schlecht charakterisirten Productes, wahrscheinlich eines Aldehydes, gespalten, und das gleiche Resultat müsste die Spaltung ergeben, wenn das Brom endständig gebunden ist:



Das Experiment führt nun zu einer ganz anderen Verbindung, nämlich zu dem bereits von Curtius¹⁾ und E. Fischer²⁾ nach anderen Methoden dargestellten Hippurylglycin.

Die Bildung der letzteren Substanz wird ohne weiteres verständlich, wenn man für den Bromkörper die anticipirte Formel zu Grunde legt, und steht im Einklang mit den bisher bei der Oxydation mit Ozon gemachten Erfahrungen:



Allylsalicylamid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$.

110 g Salicylsäure und 100 g Allylsenföl werden vermischt und auf 140° erhitzt. Bei dieser Temperatur tritt eine ziemlich lebhaft entwickelte Entwicklung von Kohlenoxysulfid ein, die nach mehreren Stunden schwächer wird und nach ungefähr 20 Stdn. beendet ist. Das Reactionsproduct, ein röthlichbraunes, dickflüssiges Oel von sehr unangenehmem Geruch, wird bei möglichst niedrigem Druck destillirt. Bei 0.1—0.2 mm geht zwischen 135° und 140° der grösste Theil als goldgelb gefärbtes Oel über, das noch immer den unangenehmen Geruch besitzt. Zur weiteren Reinigung wird es in verdünnter Natronlauge gelöst, von einer kleinen Menge eines dunklen Oeles abfiltrirt und aus dem Filtrat durch Neutralisation mit Salzsäure das Allylsalicylamid ausgeschieden. Die Ausbeute beträgt etwa 35 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde die Verbindung aus sehr viel heissem Petroläther umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

0.1755 g Sbst.: 0.4356 g CO₂, 0.0962 g H₂O. — 0.1689 g Sbst.: 11.4 ccm N (18.5°, 753 mm).

C₁₀H₁₁O₂N. Ber. C 67.80, H 6.20, N 7.90.

Gef. • 67.69, » 6.13, » 7.71.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 24, 239 [1881]; 26, 183 [1882].

²⁾ Diese Berichte 38, 614 [1905].

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 51.5° (corr. 52°). Sie löst sich in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht. Nahezu unlöslich ist sie dagegen in kaltem Petroläther, der auch in der Siedehitze nur eine geringe Menge aufnimmt, die beim Abkühlen in langen Nadeln auskrystallisiert. Auch in heissem Wasser ist die Substanz etwas löslich, in kaltem jedoch kaum. Da sie ausgeprägt saure Eigenschaften besitzt, sogar blaues Lackmuspapier röthet, so wird sie von Alkalien und Sodalösung leicht aufgenommen.

Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung violett.

Dibrompropylsalicylamid,
 $C_6H_4(OH).CO.NH.CH_2.CHBr.CH_2Br.$

5 g Allylsalicylamid werden in wenig Chloroform gelöst und unter Eiskühlung 4.5 g Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, langsam hinzugefügt. Das Brom wird sofort entfärbt, und meist scheidet sich gegen Ende der Reaction das Bromid direct aus, anderenfalls nach einigem Stehen. Es wird abgepresst, in heissem, absolutem Alkohol gelöst und soviel Essigäther hinzugegeben, dass es in der Hitze noch gelöst bleibt. Beim Abkühlen krystallisiren dann dünne, weisse Nadeln, die abfiltrirt und mit Essigester gewaschen werden. Zur Analyse wurden sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1470 g Sbst.: 0.1922 g CO_2 , 0.0477 g H_2O . — 0.1621 g Sbst.: 5.7 ccm N (18.5° , 763 mm). — 0.0933 g Sbst.: 0.1033 g AgBr.

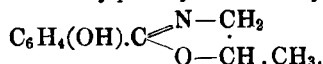
$C_{10}H_{11}O_2NBr_2$. Ber. C 35.60, H 3.26, N 4.16, Br 47.48.
 Gef. » 35.66, » 3.63, » 4.05, » 47.34.

Die Substanz schmilzt bei 183.5° (corr. 187°).

Sie ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich. Trotzdem eignet sich weder Methyl- noch Aethyl Alkohol zur Reinigung, da sich das Bromid mit diesen Lösungsmitteln unter Rothfärbung etwas zersetzt.

Dies zu verhindern, bezweckt der Zusatz von Essigester und das Entfernen der Mutterlauge durch Waschen mit diesem Mittel. Von Essigester wird das Bromid schwierig, von Petroläther, Chloroform und Benzol kaum aufgenommen. In völlig reinem Zustande ist es sehr gut haltbar und luftbeständig.

5-Methyl-2-o-Oxyphenyl-4.5 Dihydrooxazol,



3 g Allylsalicylamid werden mit 7.5 ccm concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich aus der schwach gelb gefärbten Lösung eine geringe Menge Sa-

licylsäure aus, die abfiltrirt wird. Das Filtrat wird nach dem Verdünnen mit Natronlauge neutralisirt, das sich ausscheidende, gelbe Oel mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, wobei der Aether sich entfärbt. Nach dem Eindampfen der salzsauren Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt eine zähe, gelbgefärbte Masse, die im Exsiccator langsam krystallinisch erstarrt. Sie wird in Methylalkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Aether wieder abgeschieden. Um ein analysenreines Product zu erhalten, wurde diese Operation nochmals wiederholt:

0.1492 g Sbst.: 0.3082 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.1191 g Sbst.: 7 ccm N (24°, 725 mm). — 0.1257 g Sbst.: 0.0828 g AgCl.

C₁₀H₁₁O₂N.HCl. Ber. C 56.21, H 5.62, N 6.56, Cl 16.6.
Gef. » 56.34, » 5.96, » 6.53, » 16.3.

Der Schmelzpunkt des salzsauren Salzes liegt bei 159° (corr. 161°). Aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt, bildet es dünne, leichte, weisse Nadeln.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes vorsichtig mit Kalilauge, so scheidet sich zuerst ein Oel ab, das bei weiterem Zusatz von Alkali krystallinisch erstarrt. Es ist das Kaliumsalz der auch saure Eigenschaften besitzenden Base. Es krystallisirt in derben, weissen, oft sternförmig angeordneten Nadeln.

Das Chloroplatinat der Base krystallisirt in feinen, gelben Blättchen, die zu Sternen aneinander gelagert sind. Die freie Base stellt ein hellgelb gefärbtes Oel von schwachem, charakteristischem Geruche dar.

Allylhippuramid, C₆H₅.CO.NH.CH₂.CO.NH.CH₂.CH:CH₂.

Man erwärmt eine Mischung von 50 g Hippursäure und 30 ccm Allylsenföhl am Rückflusskühler im Oelbad. Bei 130° (Badtemperatur) beginnt eine gleichmässige Entwicklung von Kohlenoxysulfid, die nach etwa 6 Stdn. beendet ist. Die Reaktionsmasse, ein dunkelbraun gefärbtes Oel, erstarrt beim Erkalten vollständig zu einem harten, krystallinischen Kuchen. Dieser wird zerkleinert und in ca. 200 ccm kochendem Aceton gelöst. Zu dieser stark gefärbten Lösung setzt man in der Wärme so viel Petroläther hinzu, dass man eine klare Lösung behält. Beim Abkühlen scheidet sich dann das Reactionsproduct in schwach gelb gefärbten Krystallen ab, die abgesaugt und von der tiefbraunen Mutterlauge durch Waschen mit einem Gemisch aus Aceton und Petroläther befreit werden. Mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aceton und Petroläther liefert das Allylhippuramid in rein weissen Krystallen. Die Ausbeute beträgt etwa 80—85 pCt. der Theorie. Da bei wiederholtem Umkrystallisiren ein erheblicher Theil des Allyl-

hippuramids in Lösung bleibt, so empfiehlt es sich, die Mutterlaugen ebenfalls zu verarbeiten.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1830 g Sbst.: 0.4413 g CO₂, 0.1081 g H₂O. — 0.1443 g Sbst.: 16.2 ccm N (23°, 757 mm).

C₁₂H₁₄O₂N₂. Ber. C 66.05, H 6.42, N 12.75.

Gef. » 65.77, » 6.61, » 12.66.

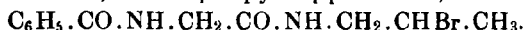
Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 137° (corr. 138.5°). Aus Aceton krystallisirt sie in kleinen, unregelmässig geformten Blättchen, die zu Aggregaten auf einander gelagert sind. Von Aethyl- und Methyl-Alkohol wird sie schon in der Kälte leicht gelöst, etwas schwerer von Chloroform. Aceton und Essigester nehmen sie in der Wärme sehr leicht, in der Kälte viel schwerer auf. In Aether und Petroläther ist sie fast unlöslich.

Anlagerung von Bromwasserstoff an Allylhippuramid.

a) Bromwasserstoffsäures Salz.

Allylhippuramid wird in Chloroform gelöst und unter Eiskühlung ein ziemlich lebhafter Strom gasförmigen Bromwasserstoffs eingeleitet. Nach kurzer Zeit entstehen weisse Krystalle, die sich schnell vermehren, sodass die Lösung schliesslich zu einem dicken Brei erstarrt. Dieser wird noch einige Zeit der Einwirkung des Bromwasserstoffs ausgesetzt, sodann in eine Schale gebracht und im Exsiccator über Kalk eingedunstet. In dem Maasse, wie der Bromwasserstoff abdunstet, verschwinden die Krystalle, es entsteht eine klare Lösung, die beim weiteren Concentriren abermals Krystalle abscheidet. Das Salz hinterbleibt schliesslich als weisse Krystallkruste, die sich aus Essigäther umkrystallisiren lässt. Der Schmelzpunkt liegt bei 140°. Das Salz, das bereits an feuchter Luft Bromwasserstoff abspaltet, wird durch Wasser vollständig in Allylhippuramid und Bromwasserstoff zerlegt. Es entsteht auch, wenn man Allylhippuramid bei gewöhnlicher Temperatur mit in Eisessig gelöstem Bromwasserstoff zusammenbringt. Es ist in dem mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessig schwer löslich und krystallisirt in Folge dessen direct aus.

b) Brompropylhippuramid,



10 g Allylhippuramid werden im Einschlussrohr mit 25 ccm gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff versetzt und 3 Stunden auf 60° erhitzt. Der zunächst dicke Krystallbrei geht bei häufigem Schütteln allmählich in Lösung. Nach dem Erkalten des Rohres wird die klare

Lösung unter Kühlung vorsichtig mit Wasser versetzt, wobei sich das Bromid in weissen Krystallen abscheidet. Zur Reinigung, besonders zur Trennung von unverändertem Allylhippuramid wird das Product in wenig Eisessig gelöst und durch Wasser wieder ausgefällt. Die Ausbeute beträgt 75 pCt. der Theorie.

Zur Analyse wurde das Bromid zunächst zwei Mal aus verdünnter Essigsäure umgelöst und dann aus Essigester umkrystallisirt.

0.1676 g Sbst.: 0.2984 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.2211 g Sbst.: 18.1 ccm N (18°, 747 mm). — 0.2985 g Sbst.: 0.1849 g AgBr.

C₁₂H₁₅O₂N₂Br. Ber. C 48.15, H 5.02, N 9.36, Br 26.70.

Gef. » 48.56, » 5.39, » 9.31, » 26.37.

Brompropylhippuramid krystallisirt aus Essigester in rechtwinkligen Täfelchen vom Schmp. 127° (corr. 128°). Von Eisessig wird es schon in der Kälte sehr leicht gelöst, ebenso von heissem Alkohol, etwas weniger von Aceton. Essigester nimmt in der Wärme etwa 1/3 seines Gewichtes, in der Kälte bedeutend weniger auf.

Dibrompropylhippuramid,



15 g Allylhippuramid werden in der gerade ausreichenden Menge Chloroform gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise 11 g Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, hinzugefügt. Nachdem das Letztere völlig entfärbt ist, wird die Lösung im Exsiccator eingedunstet, wobei eine zähe, klebrige Masse zurückbleibt, die sich im Vacuum von den letzten Spuren Chloroform nicht befreien lässt. Sie wird deshalb mit sehr verdünntem Methylalkohol verrieben, wobei sie sich schliesslich in eine krystallinische Masse verwandelt. Die Krystalle werden abfiltrirt, mit verdünntem Methylalkohol gewaschen und zur Reinigung aus Aceton umkrystallisirt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1317 g Sbst.: 0.1817 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.2414 g Sbst.: 15.2 ccm N (17.2°, 753 mm). — 0.2323 g Sbst.: 0.2305 g AgBr.

C₁₂H₁₄O₂N₂Br₂. Ber. C 38.09, H 3.88, N 7.41, Br 42.33.

Gef. » 37.71, » 3.80, » 7.26, » 42.22.

Der Schmelzpunkt des Dibrompropylhippuramids liegt bei 120° (corr. 121°). Aus Aceton krystallisirt es in kurzen, derben Nadeln, die meist zu kleinen Drusen vereinigt sind.

Von Aceton wird es in der Hitze sehr leicht, in der Kälte bedeutend schwerer gelöst. Aehnlich sind die Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol und Essigester. Auch von heissem Wasser wird das Bromid in geringer Menge gelöst und krystallisirt beim Abkühlen

wieder aus. Ausserst gering ist dagegen die Löslichkeit in Aether und Petroläther.

Bromallylhippuramid,
 $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CBr:CH_2$.

Zu einer kalten Lösung von 1 g Natrium in absolutem Alkohol werden 16 g Dibrompropylhippuramid, in Alkohol aufgeschlämmt, hinzugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaction gekocht. Die klare Lösung wird von dem ausgeschiedenen Salz abgossen und der grösste Theil des Alkohols abdestillirt. Versetzt man hierauf die concentrirte Lösung mit Wasser, so scheidet sich das Bromallylhippuramid in weissen Krystallen ab, deren Menge nach dem Trocknen über 90 pCt. der Theorie beträgt. Zur Reinigung wird die Verbindung am besten aus Alkohol umkrystallisirt.

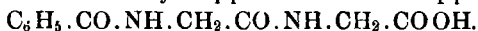
0.1072 g Sbst.: 0.1914 g CO_2 , 0.0424 g H_2O . — 0.2338 g Sbst.: 18.6 ccm N (18°, 761 mm). — 0.1606 g Sbst.: 0.1015 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_2N_2Br$. Ber. C 48.47, H 4.38, N 9.43, Br 26.94.

Gef. » 48.69, » 4.42, » 9.22, » 26.90.

Das Bromallylhippuramid krystallisirt aus Alkohol in dünnen Täfelchen, die bei 165° (corr. 167°) schmelzen. Es löst sich in etwa drei Theilen siedendem und 15 Theilen kaltem Alkohol. Aceton und Essigäther verhalten sich ähnlich wie Alkohol. In Aether und Petroläther ist es kaum löslich. Von kochendem Wasser wird es in geringer Menge, von kaltem kaum aufgenommen.

Spaltung des Bromallylhippuramids zu Hippurylglycin,



1 g möglichst fein gepulvertes Bromallylhippuramid wird in 40 ccm Wasser aufgeschlämmt und bei einer Temperatur von 40–50° Ozon eingeleitet. Nach 3 Stunden ist fast alles in Lösung gegangen. Von dem kleinen unveränderten Rest wird abfiltrirt und die wässrige Lösung auf dem Wasserbade bis auf einige ccm eingedampft. Beim Abkühlen scheidet sich das Hippurylglycin in guter Ausbeute krystallinisch aus und besitzt nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmp. 206°. Es zeigt alle von Curtius angegebenen Eigenschaften.

Die Ergebnisse der Analyse waren folgende:

0.1006 g Sbst.: 0.2052 g CO_2 , 0.0476 g H_2O . — 0.1471 g Sbst.: 14.4 ccm N (16°, 766 mm).

$C_{11}H_{12}O_4N_2$. Ber. C 55.93, H 5.09, N 11.89.

Gef. » 55.63, » 5.29, » 11.53.