

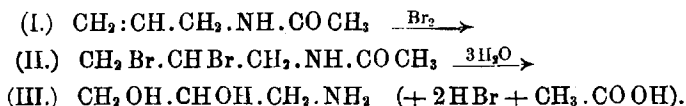
**241. Max Bergmann, Ferdinand Dreyer und Fritz Radt:  
Über das Verhalten einiger Acylderivate des Allylamins  
gegen Halogene.**

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 6. Mai 1921.)

Bei der Beschäftigung mit Abkömmlingen des Allylamins studierten wir auch die Einwirkung von Halogenen auf seine Acylderivate.

Es ist bekannt, daß Chiari<sup>1)</sup> durch Bromieren von Acetyl-allylamin (I.) und Verkochen des Additionsproduktes mit Wasser die erste Synthese des Amino-propylenglykols durchgeführt hat. Die Auffassung Chiaris über die Zwischenstufen der Operationen läßt sich folgendermaßen wiedergeben:



Schon bei der Abscheidung des Dibromids II. ist aber Chiari erheblichen Schwierigkeiten begegnet. Aus der zunächst erhaltenen gummiartigen Masse konnte erst durch zeitraubende Behandlung mit wasserfreiem Essigäther eine krystallisierte Verbindung vom Schmp. 134° gewonnen werden. Sie hatte aber nicht die erwartete Zusammensetzung, sondern enthielt ein Molekül Wasser zuviel, das sich auf keine Weise entfernen ließ, und zeigte auch sonst eine ganze Reihe unerwarteter Eigenschaften.

Trotz solcher Störungen ist es Chiari entgangen, daß die Bromierung der acylierten Allylamine in Wirklichkeit viel verwickelter verläuft; denn es treten nebeneinander zwei Produkte von ganz verschiedenem Charakter auf. Neben dem erwarteten Dibromid (II.), das wir unschwer krystallisiert und von der richtigen Zusammensetzung erhielten, entsteht zu mehr als 50% ein wasserlösliches, ebenfalls halogenhaltiges Produkt, das Bromhydrat des 1-Brom-2-acetoxy-propylamins-(3) (IV.). Es bildet sich bei der Bromierung infolge einer Umlagerung unter Wasseraufnahme.

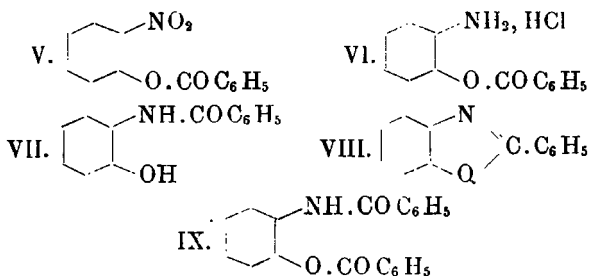
<sup>1)</sup> M. 19, 571 [1898].



mit Wasser erhitzt<sup>1)</sup>. Man wird daraus schließen dürfen, daß den Dibromiden oder gewissen Bildungsvorstufen derselben auch bei der Bromierung der Acyl-allylamine eine maßgebende Rolle für die Entstehung der Bromhydrate zukommt. Und wir möchten vorerst an dieser Erklärung auch festhalten, obwohl wir durch besondere Versuche festgestellt haben, daß solche Dibromide, wenn sie erst einmal fertig gebildet vorliegen, unter den Versuchsbedingungen der Bromierung ganz beständig sind.

Man findet öfter, daß chemische Operationen, deren Endergebnis mit einiger Wahrscheinlichkeit vorauszusehen wäre, nicht das erwartete, sondern ein Umwandlungsprodukt liefern, obwohl der von der Umlagerung betroffene Zwischenkörper, auf andere Weise dargestellt, keine gleichgroße Veränderungstendenz zeigt.

Das bekannte Schulbeispiel für Acylwanderung mag zur Erläuterung dienen: Bei der Reduktion von Benzoyl-*o*-nitrophenol (V.) mit Zinn und Salzsäure erhielt schon Böttcher<sup>2)</sup> statt des erwarteten Aminophenol-*o*-benzoats (VI.) das isomere *N*-Benzoat (VII.) resp. das cyclische Anhydrid (VIII.).



Verschiedene andere Experimentatoren haben später diesen Befund bestätigt. Heute kann man nicht mehr die Ursache solcher Umlagerungen allein in der geringen Stabilität des Chlorhydrats VI. suchen, nachdem es dem einen von uns in Gemeinschaft mit R. Ulpts<sup>3)</sup> gelungen ist, dieses Salz aus dem Dibenzoat IX. zu bereiten. Es ist ein hinreichend beständiger Stoff, hält sich wochenlang unverändert und bleibt auch erhalten, wenn man es all' den Operationen unterwirft, die bei der oben erwähnten Reduktion des Nitro-esters V. zur Anwendung kommen. Man bemerkt den ausgesprochenen Unterschied

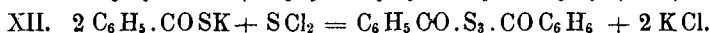
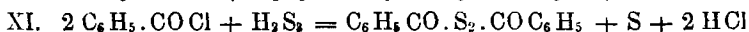
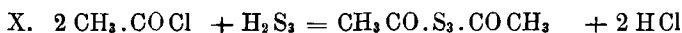
<sup>1)</sup> Daß bei derartig dihalogenierten Allylaminen das Halogen am  $\beta$ -Kohlenstoffatom beweglicher ist, hat für einen besonderen, etwas andersartigen Fall schon Gadamer (Ar. 234, 1 [1896]) beobachtet. Vgl. a. S. Gabriel, B. 39, 2889 [1906].

<sup>2)</sup> B. 16, 629 [1883].

<sup>3)</sup> Unveröffentlichte Beobachtung.

zwischen dem vorgebildeten Salz und seiner Labilität bei gewissen Bildungsreaktionen.

Beim folgenden Fall<sup>1)</sup> handelt es sich nicht um eine Umlagerung, sondern einen Zersetzungs Vorgang. Versucht man, nach der gleichen Reaktion, welche aus Acetylchlorid oder Phenyl-acetylchlorid und Hydrotrisulfid das Trisulfid der Essigsäure bzw. Phenyl-essigsäure liefert (X.), sich auch die Trisulfide von Benzoesäure oder Anissäure zu bereiten, so bekommt man an ihrer Stelle nur die entsprechenden Disulfide (XI.). Hier wird der bekannten Tendenz der Persulfide zur Verkürzung der Schwefelkette stattgegeben, obwohl die auf andere Weise (XII.) bereiteten Trisulfide der beiden aromatischen Säuren den angewandten Versuchsbedingungen gegenüber sich als beständig erweisen.



Derartige Beobachtungen deuten darauf hin, daß gewisse Atomgruppierungen während ihres Bildungsvorganges einen Zustand durchlaufen, in welchem sie für Umlagerung oder Zersetzung erheblich stärker disponiert sind, und man kommt damit zu der Folgerung, daß in gewissen Fällen die Stabilität einer Verbindung im Ruhezustand nicht als Kriterium dienen kann für die Entscheidung der Frage, ob sie, unter gewissen Reaktionsbedingungen entstehend, hinterher auch auffindbar sein müßte. Wir gelangen hier also auf Grund experimenteller Befunde zu einem ähnlichen praktischen Ergebnis, wie es vor Jahren A. Wohl<sup>2)</sup> an Hand thermochemischer Erwägungen vorausgesehen hat<sup>3)</sup>.

Wenn sich natürlich auch die Richtigkeit derartiger Auffassungen nicht strikt beweisen läßt, so erscheint sie uns vorerst doch zum Verständnis einer größeren Gruppe von Erscheinungen nützlich zu sein, und gerade das hier mitgeteilte Beispiel der Halogenierung acetylierter Allylamine zeigt wohl besonders instruktiv ihre Brauchbarkeit, weil dabei nebeneinander sowohl das erste normale Reaktionsprodukt

<sup>1)</sup> I. Bloch und M. Bergmann, B. 53, 961 [1920].

<sup>2)</sup> B. 40, 2291 [1907].

<sup>3)</sup> Den Einwänden, welche J. Tafel (B. 40, 3318 [1907]) gegen die Wohlschen Gedankengänge geltend gemacht hat, vermögen wir uns nicht ganz anzuschließen. Will man einer gewissen Atomgruppierung deshalb, weil sie im Moment ihrer primären Entstehung sogleich einer weiteren Umwandlung anheimfällt, die intermediäre Existenz als Zwischenprodukt der chemischen Reaktion absprechen, so verzichtet man damit auf die Zerlegung komplizierterer Vorgänge in einzelne Phasen.

in seiner stabilen Form als auch zugleich sein Umwandlungsprodukt angetroffen werden.

Unsere Beobachtungen scheinen uns eine gewisse theoretische Beziehung zu besitzen zu den interessanten Erfahrungen J. v. Brauns über »induzierte Reaktionen«. Dieser Forscher kommt zu der Überzeugung, daß der Bildungsvorgang einer charakteristischen Gruppe innerhalb eines Moleküls in gewissen Fällen in anderen ähnlich gebauten Teilen desselben Moleküls die Tendenz zur Ausbildung einer gleichartigen Gruppe bezw. zum Ablauf derselben Reaktion auslösen kann<sup>1)</sup>.

Alle derartigen Tatsachen scheinen uns Spezialfälle einer allgemeineren Erscheinung zu sein, deren theoretische Deutung aber heute noch verfrüht erscheint.

Bromierung von *N*-Allyl-benzamid: Bromhydrat des  
1-Amino-3-brom-propanol-(2)-benzoats,  
 $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2, \text{HBr}.$

Die Darstellung von Allyl-benzamid durch Erhitzen von Allylsenföhl mit Benzoesäure nach Kay<sup>2)</sup> verläuft wenig glatt. Besser wird das Senföhl erst in Allylamin verwandelt<sup>3)</sup> und dieses in der üblichen Weise mit einem mäßigen Überschuß von Benzoylchlorid und Alkali benzoiliert. Kay hat übrigens das Amid auch schon bromiert, dabei aber nur das einfache Dibromid beobachtet.

20 g Allyl-benzamid wurden in 25 ccm nassem Chloroform gelöst und tropfenweise unter gelinder Kühlung mit der Lösung von 20 g Brom (1 Mol.) in 25 ccm Chloroform versetzt. Anfangs verschwand die Farbe des Halogens augenblicklich. Während der Operation, die im ganzen etwa  $\frac{1}{4}$  Stde. dauerte, fand beträchtliche Erwärmung statt. Nun wurde verdampft und der krystallinische Rückstand wiederholt mit Wasser unter Wiederverwendung der Mutterlauge ausgekocht, solange noch wesentliche Mengen in Lösung gingen.

Schließlich hinterblieb ziemlich reines *N*-[ $\beta, \gamma$ -Dibrom-*n*-propyl]-benzamid, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 135° schmolz und auch sonst die von Kay angegebenen Eigenschaften zeigte.

Die aus den wäßrigen Auszügen beim Abkühlen abgeschiedenen Krystalle waren das Bromhydrat des 1-Amino-3-brom-propanol-(2)-benzoats. Ihre Menge betrug gewöhnlich mindestens 50 % der Theorie, stieg aber in den besten Fällen bis auf 75 %. Zur Reinigung genügte Krystallisation aus Wasser.

<sup>1)</sup> Vergl. bes. B. 53, 111 [1920].

<sup>2)</sup> B. 26, 2848 [1893].

<sup>3)</sup> Gabriel, B. 30, 1124 [1897].

0.1788 g Sbst. (bei 100° und 10 mm über  $P_2O_5$  getr.): 6.4 ccm N (19°, 762 mm, 33 proz. KOH). — 0.1645 g verbrauchten 4.82 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub> (nach Volhard). — 0.1981 g Sbst.: 0.2198 g AgBr (nach Carius).

$C_{10}H_{12}O_2NBr_2$  (338.95). Ber. N 4.10, Br (ion.) 23.58, Br (Gesamt) 47.16.  
Gef. » 4.14, » • 23.42, » » 47.20.

Das Salz bildet farblose mikroskopische Nadeln, die bei raschem Erhitzen nach vorheriger Sinterung bei 188—189° unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich erheblich in Wasser, Alkohol und Eisessig, dagegen sehr schwer oder fast gar nicht in Chloroform, Benzol, Essigäther, Aceton, Äther und Petroläther.

Zu Vergleichszwecken wurden verschiedene Bromierungen unter Ausschluß von Wasser oder auch in Gegenwart von Dibrompropyl-benzamid durchgeführt. In allen Fällen wurde das Amid in Chloroform gelöst, durch dauernde Bewegung in Eiswasser wirksam gekühlt und dazu im Laufe von 20 Min. die auf 1 Mol. Halogen berechnete Menge einer chloroformischen Bromlösung von bekanntem Gehalt gefügt. Da der Verbrauch an Brom gegen Schluß langsamer erfolgte, wurde noch 10 Min. bei 0° aufbewahrt, dann das ionisierte Halogen unter Wasserzusatz nach Volhard maßanalytisch bestimmt.

Versuche mit wasserfreien Reagenzien: 1. 1.09 g destilliertes Allyl-benzamid in 10 ccm scharf getrocknetem Chloroform: 7.5 ccm einer Lösung von wasserfreiem Brom in trockenem Chloroform (1 ccm = 0.145 g Halogen). Verbrauch 37.30 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. Also 55 % des Halogens zur Bromwasserstoff-Bildung verwendet. — 2. 1.07 g. Verbrauch 36.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. 55.1 % HBr-Bildung. — 3. 1.04 g. Verbrauch 34.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>, entspr. 54.3 % Bromwasserstoff.

Versuche mit wasserhaltigen Reagenzien: Chloroform und Brom waren vor der Verwendung mit Wasser gesättigt. Sonst wie oben. — 1. 1.06 g Allyl-benzamid. Verbrauch 35.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. Bromwasserstoff-Bildung also zu 54.2 %. — 2. 1.15 g Allyl-benzamid. Verbrauch 39.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>, entspr. 55 % Bromwasserstoff.

Versuche in Gegenwart von Dibrompropyl-benzamid: Das Dibromid wurde der Chloroform-Lösung vor Beginn der Bromierung zugefügt. — 1. 1.235 g Allyl-benzamid, 1.0 g Dibrompropyl-benzamid. Verbrauch: 41.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. Bromhydrat-Bildung also zu 53.6 %. — 2. 1.03 g Allyl-benzamid, 1.00 g Dibrompropyl-benzamid. Verbrauch: 35.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. Bromhydrat-Bildung also zu 54.8 %. — 3. 1.09 g Allyl-benzamid, 1.00 g Dibrompropyl-benzamid. Verbrauch: 35.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. Bromhydrat-Bildung also zu 51.7 %.

Der Anteil Brom, welcher der normalen Dibromid-Bildung entzogen wird, ist in allen Fällen annähernd der gleiche. Daß die Abwesenheit von Wasser ohne Einfluß ist, beweist, daß die Umlagerung während der Bromierung vor der Bildung des in der Überschrift genannten Bromhydrats noch andere Zwischenstufen durchläuft.

Brom-oxypropyl-benzamid [*N*-Benzoyl-1-amino-3-brom-propanol-(2)],  $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$ .

Behandelt man das zuvor beschriebene Bromhydrat mit so viel wäßrigem Alkali, daß der Bromwasserstoff vom Alkali gebunden wird, so verwandelt sich die in Freiheit gesetzte Base rasch in einen neutralen Körper von obenstehender Formel um. Er verdankt seine Entstehung einer Wanderung des Benzoyls vom Sauerstoff an den Stickstoff, wie sie in anderen ähnlichen Fällen wiederholt beobachtet wurde<sup>1)</sup>.

2 g Bromhydrat wurden in 30 ccm Wasser gelöst und in der Kälte mit 54 ccm *n*-Natronlauge (1 Mol.) versetzt. Sofort schied sich ein farbloses Öl ab, daß bei 0° in kurzer Zeit krystallinisch erstarrte (1 g).

Zur Reinigung wurde aus Essigäther umkrystallisiert und bei 78° und 15 mm getrocknet.

0.1716 g Sbst.: 8.0 ccm N (15°, 764 mm). — 0.1921 g Sbst : 0.1401 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NBr}$  (258.08). Ber. N 5.42, Br 30.97.

Gef. » 5.44, » 31.03.

Sechseckige dünne Platten vom Schmp. 115°, die sich in Alkohol und Essigester leicht, in Wasser schwer lösen.

Gelegentlich unserer Versuche über Glycerid-Synthese<sup>2)</sup> wurde das eben beschriebene Amid durch Behandlung mit *p*-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin am freien Hydroxyl verestert. Der in guter Ausbeute erhaltene *p*-Nitro benzoessäureester des Brom-oxy-propyl-benzamids bildete mikroskopische Nadelchen vom Schmp. 146° (unkorr.) und enthielt 7.13 % N und 19.9 % Br, statt 7,16 % N und 20.4 % Br.

Die Chlorierung von *N*-Allyl-benzamid verläuft analog der zuvor beschriebenen Bromierung, liefert also neben *N*-[ $\beta,\gamma$ -Dichlor-propyl]-benzamid große Mengen des chlorwasserstoffsauren 1-Chlor-2-benzoyloxy-propylamins-(3)<sup>3)</sup>. Letzteres läßt sich durch starkes Eindampfen des wasserlöslichen Reaktionsanteils leicht in farblosen mikroskopischen Prismen abscheiden. Wir haben es zunächst in das Pikrat (Schmp. 181°, uncorr.) verwandelt und dessen Halogengehalt bestimmt.

Ber. Cl 8.02. Gef. Cl 8.14.

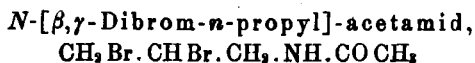
<sup>1)</sup> Vergl. z. B. M. Bergmann, E. Brand und F. Dreyer, B. 54, 986 [1921].

<sup>2)</sup> Vergl. M. Bergmann, E. Brand und F. Dreyer, a. a. O.

<sup>3)</sup> Die genauere Beschreibung des Versuchs findet sich B. 54, 1651 [1921].

Bromierung von *N*-Allyl-acetamid: Bildung von bromwasserstoffsäurem 3-Brom-2-acetoxy-propylamin-(1) neben *N*-[ $\beta,\gamma$ -Dibrom-*n*-propyl]-acetamid.

3 g Allyl-acetamid, das nach Chiari<sup>1)</sup> bereitet war, wurden in 10 ccm feuchtem Chloroform gelöst und tropfenweise mit der Lösung von 5 g Brom in 10 ccm Chloroform versetzt. Dabei wurde die heftige Reaktion durch Eiskühlung gemäßig. Nach der Entfärbung wurde unter vermindertem Druck verdampft, der schwerflüssige Rückstand in 40 ccm Wasser aufgenommen und dreimal mit je 20 ccm Äther ausgeschüttelt, um das gebildete Dibromid aufzunehmen.



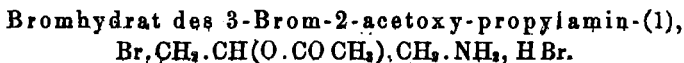
hinterbleibt beim Verdampfen der Ätherlösung in farblosen Prismen, die aus Äther mit Petroläther leicht rein erhalten werden. Ausbeute etwa 48 % der Theorie. Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol, Äther und in Chloroform, ziemlich wenig in kaltem Wasser, fast gar nicht in Petroläther. Kocht man kurze Zeit mit Wasser, so ist nach dem Abkühlen mit Silberlösung kaum abgespaltenes Halogen zu finden; beim Erhitzen mit Silbernitrat-Lösung bildet sich aber sofort Bromsilber.

0.1735 g Sbst.: 0.1489 g CO<sub>2</sub>; 0.0566 g H<sub>2</sub>O. — 0.1587 g Sbst.: 7.5 ccm N (18°, 762 mm, 33-proz. KOH). — 0.1378 g Sbst.: 0.2003 g AgBr.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ONBr<sub>2</sub> (258.95). Ber. C 23.18, H 3.50, N 5.41, Br 61.73.

Gef. » 23.41, » 3.65, » 5.49, » 61.86.

Trotz der guten Übereinstimmung der Analysenzahlen mit der Theorie schmolz die Substanz noch recht unscharf gegen 65°. Das hängt wahrscheinlich mit einer Umwandlung der Verbindung zusammen.



Der leicht in Wasser lösliche Anteil von der Bromierung des Allyl-acetamids hinterbleibt beim Verdampfen als Sirup, der im Schwefelsäure Exsiccator langsam vollständig krystallisiert. Zur Reinigung wird 1—2-mal in absolutem Alkohol gelöst und durch wasserfreien Äther wieder abgeschieden. Lange, oft zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in reinem Zustand bei 159—161° schmelzen und nicht mehr hygroskopisch, wie unreine Präparate, sind. Ausbeute über 50 % der Theorie.

<sup>1)</sup> M. 19, 571 [1898]; vergl. auch Clayton, B. 28, 1666 [1895].



0.1425 g Sbst. (bei 78° und 11 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getr.): 0.1153 g CO<sub>2</sub>, 0.0544 g H<sub>2</sub>O. — 0.1731 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 749 mm, 33-proz. KOH). — 0.1566 g Sbst.: 0.2114 g AgBr (nach Carius). — 0.3505 g Sbst. verbrauchten 12.70 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub> (nach Volhard).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NBr, HBr (276.96).

Ber. C 21.67, H 4.00, N 5.06, Br (Gesamt) 57.71, Br (ion.) 28.86.

Gef. » 22.01, » 4.26, » 5.14, » 57.45, » 28.96.

Das Pikrat, mittels pikrinsaurem Natrium in guter Ausbeute erhalten, bildet aus Alkohol kurze rhombische Prismen vom Schmp. 124—126°.

Ber. N 13.18. Gef. N 13.46.

Das zuvor beschriebene Bromhydrat kann auch aus dem Dibromid durch Umlagerung erhalten werden, wenn man es 15 Min. auf 100° erhitzt, in Wasser löst und nach Äther-Behandlung aufarbeitet, wie oben angegeben. Ausbeute etwa 75 % des angewandten Dibromids. Das beim Schmelzen des Dibromids primär entstehende Produkt haben wir noch nicht untersucht. Beachtenswert scheint uns der Umstand, daß das Dibrompropyl-acetamid auch bei monatelangem Liegen umgelagert wird.

Bei den folgenden quantitativen Bromierungsversuchen kam eine Lösung von Brom in Chloroform zur Anwendung, die 0.04525 g freies Halogen im ccm enthielt. Bei einem Teil der Versuche waren Brom und Lösungsmittel scharf getrocknet, bei den übrigen nahezu mit Wasser gesättigt. In allen Fällen wurden nur  $\frac{1}{10}$  der theoretisch erforderlichen Brommenge angewandt und bei 0° auf einmal zur Lösung des Amids in 40 ccm Chloroform gegeben, und, nach 2-stündigem Stehen bei 18°, nach Volhard titriert.

Versuche mit wasserhaltigen Reagenzien: 1. 0.387 g Allyl-acetamid 12.42 ccm Bromlösung. Verbraucht 24.60 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung, d. h. 70.5 % Bromhydrat-Bildung. 2. 0.406 g Allyl-acetamid. Zusatz von 0.5 g Dibrompropyl-acetamid. 13.0 ccm Bromlösung. Verbraucht 26.35 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>, d. h. 71.4 % Bromhydrat-Bildung.

Versuche mit wasserfreien Reagenzien: 3. 0.423 g Allyl-acetamid, 12.95 ccm Bromlösung. 25.90 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>, d. h. 70.6 % Bromhydrat-Bildung. 4. 0.423 g Allyl-acetamid. Zusatz von 0.5 g Dibrompropyl-acetamid. 13.57 ccm Bromlösung. 27.45 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>, d. h. 71.8 % Bromhydrat-Bildung. Die Übereinstimmung ist innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Versuche eine hinreichende, ein wesentlicher Einfluß von Wasser oder von Dibromid ist nicht festzustellen.

Bromierung von *N*-Allyl-urethan: *N*-[ $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom-*n*-propyl]-urethan, CH<sub>2</sub>Br.CHBr.CH<sub>2</sub>.NH.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Das erforderliche Urethan wurde nach der wenig veränderten Vorschrift von Manuelli und Comanducci<sup>1)</sup> aus Allyl-amin und

<sup>1)</sup> G. 29, II 136 [1899].

Chlor-ameisensäure-ester in wäßriger, soda-alkalischer Suspension erhalten. Unter 15 mm Druck ging das Urethan bei 92° über. Ausbeute 70% der Theorie. Bei der Einwirkung von Brom (1 Mol.) in Chloroform-Lösung entstehen neben dem normalen Dibromid keine faßbaren Mengen wasserlöslicher Bromhydrate. Das Dibromid läßt sich beim Verdampfen der mit Wasser gewaschenen<sup>1)</sup> Chloroform-Lösung leicht aus verd. Alkohol rein erhalten. Ausbeute an reinem Präparat 75% d. Th. Kurze Nadeln, löslich in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Alkohol, Essigester, Schwefelkohlenstoff und in viel Petroläther, kaum löslich in Wasser. Schmp. 44°. Unzersetzt destillierbar. Es sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam. Durch Erhitzen auf 100° mit oder ohne Wasser wird sein Halogen nicht ionisiert wie beim Acetat, Benzoat usw.

0.1511 g Sbst.: 0.1375 g CO<sub>2</sub>, 0.0522 g H<sub>2</sub>O. — 0.1700 g Sbst.: 7.3 ccm N (16°, 759 mm, 33-proz. KOH). — 0.1744 g Sbst.: 0.2254 g AgBr.

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NBr (288.97). Ber. C 24.93, H 3.84, N 4.85, Br 55.31.

Gef. » 24.83, » 3.87, » 5.01, » 55.31.

#### Bromierung von *N*-Bromacetyl-allylamin.

Bei der Bereitung des Bromacetats der Allylbase folgten wir im wesentlichen der Vorschrift, welche Harries<sup>2)</sup> für die Herstellung des Chloracetylderivats gegeben hat. Das Rohprodukt ging unter 0.3—0.4 mm bei 85° über und erstarrte dann zu einer farblosen Krystallmasse, die schon bei Handwärme schmolz. Ausbeute 85% d. Th.

Ber. C 33.72, H 4.53, Br 44.89.

Gef. » 33.99, » 4.73, » 45.06.

Zur Bromierung wurden 8 g Bromacetyl-allylamin in 40 ccm Chloroform gelöst und allmählich mit 7.2 g Brom in 50 ccm Chloroform unter Kühlung versetzt. Die Entfärbung des Halogens ging verhältnismäßig langsam vor sich. Schließlich wurde verdampft, mit Wasser aufgenommen und der entstehende Krystallbrei mehrmals mit Äther ausgezogen, welcher das gebildete

*N*-[β,γ-Dibrom-*n*-propyl]-bromacetamid,  
CH<sub>2</sub>Br.CHBr.CH<sub>2</sub>.NH.CO.CH<sub>2</sub>Br,

aufnahm. Es ließ sich durch starkes Eindampfen des Äthers leicht mit 80 proz. Ausbeute vom Schmp. 77—79° gewinnen. Leicht lös-

<sup>1)</sup> Das Wasser nimmt sehr geringe Mengen einer in farblosen Prismen krystallisierenden Substanz (Schmp. 105—107°) auf, löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, ferner in Alkohol und Essigäther. Sie enthält kein ionisiertes Halogen.

<sup>2)</sup> B. 43, 634 [1910]

lich in Chloroform, Essigester, Aceton und Alkohol, recht leicht in warmem Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther. Je nach Art der Krystallisation erhält man es in schmalen Prismen oder Nadeln. Auch löslich in viel heißem Wasser, wobei aber rasch teilweise Umlagerung erfolgt (s. unten).

Ber. C 17.77, H 2.39, N 4.15, Br 70.96.

Gef. > 18.36, > 2.56, > 4.34, > 71.85.

Die Halogen-Bestimmung gab also erheblich zu hohe Werte. An der Natur der Verbindung kann aber kein Zweifel sein. Die bei der Abtrennung des eben beschriebenen Dibromids mit Äther verbliebene wäßrige Flüssigkeit schied beim Verdampfen unter vermindertem Druck das

Bromhydrat des 1-Brom-2-bromacetoxy-propylamins-(3),  
 $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , H Br,

in farblosen Krystallen ab. Aus heißem absol. Alkohol erhält man sie durch Zusatz von Äther in unregelmäßigen, fast quadratischen, mikroskopischen Tafeln vom Schmp.  $150^\circ$  (unkorr.) in einer Ausbeute von etwa 18 % d. Th. Leicht löslich in Wasser.

Ber. C 16.87, H 2.83, N 22.46.

Gef. > 17.10, • 3.15, > 22.62 (nach Volhard).

Das Bromhydrat wird auch in reichlicher Menge durch Umlagerung des erstgenannten Dibromids gewonnen, wenn man dieses mit der 20 fachen Wassermenge 20 Min. unter Rückfluß kocht.

Das entsprechende Pikrat,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ , krystallisiert aus Alkohol in büschelförmig vereinigten, schmalen, gelben Prismen vom Schmp.  $154-156^\circ$ .

Ber. N 11.12. Gef. N 11.27.

Versetzt man eine konz. wäßrige Lösung des Bromhydrats mit genau der äquivalenten Menge *n*-Natronlauge bei  $-5$  bis  $-7^\circ$  unter Umschütteln, so erfolgt nach wenigen Min. Krystallisation sechseitiger, farbloser Tafeln. Sie verdanken ihre Entstehung einer Wanderung des Bromacetyls, vom Sauerstoff zum Stickstoff, sind also das

*N*-[3-Brom-2-oxy-propyl]-bromacetamid,  
 $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ .

Weitere Mengen davon können aus der wäßrigen Mutterlauge durch Verdampfen unter geringem Druck gewonnen und durch Lösen in Essigäther vom Kochsalz getrennt werden. Zur Reinigung dient die Abscheidung aus Essigäther-Lösung mit Petroläther. Die Substanz bildet dann dünne, rhombische Tafeln, schmilzt bei  $86-87^\circ$

und löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol, Essigester, Aceton, warmem Benzol, schwerer in Chloroform und Äther, so gut wie gar nicht in Petroläther.

Ber. C 21.83, H 3.30, N 5.09.

Gef. » 21.41, » 3.47, » 4.96.

**242. Max Bergmann und Artur Miekeley:  
Äthyl-glykulosid als Typ der 1.2-Glucoside<sup>1)</sup>.**

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 13. Juni 1921.)

Mit der Entdeckung des sogenannten  $\gamma$ -Methyl-glucosids durch Emil Fischer<sup>2)</sup> im Jahre 1914 war unter der großen Familie der Glucoside zum ersten Mal ein Mitglied mit nicht-furoider Sauerstoffbrücke aufgetaucht. Unsere vor Monaten mitgeteilten Beobachtungen über Rhamnoside<sup>3)</sup> zeigten dann, daß die Neigung zur Ausbildung solcher weniger stabilen Ringsysteme bei den Zuckern recht verbreitet ist. Das Interesse an dieser besonderen Klasse cyclisch gebauter Zuckerabkömmlinge hat aber vor allem dadurch Nahrung gefunden, daß englische Forscher<sup>4)</sup> für den Rohrzucker und andere Naturstoffe, wie Inulin, eine äthylenoxyd-artige Struktur glucosidischer Sauerstoffbrücken für wahrscheinlich erklärten. So reifte in uns der Wunsch, möglichst einfach gebaute Glucoside dieser Art kennen zu lernen, also Stoffe, welche eine 1.2-Sauerstoffbrücke in unmittelbarer Kombination mit einer Äthergruppe enthalten.

<sup>1)</sup> Für Glucoside, deren Struktur bekannt ist, benutzen wir in Zukunft nach obigem Beispiel 2 Ziffern zur Bezeichnung der Haftstellen der glucosidischen Sauerstoffbrücke innerhalb der Kohlenstoffkette, wobei die Zählung wie beim Traubenzucker am aldehydischen Kohlenstoffatom beginnt. Diese Ziffern werden, in gebrochene Klammern gesetzt, dem Namen des Zuckers angehängt, z. B. Methylglucosid(1.4) oder Äthylglykulosid(1.2). Diese Nomenklatur läßt sich auch für Disaccharide benutzen. Unter Berücksichtigung des kürzlich (B. 54, 1567 Anm.) gemachten Vorschlages hätte dann beispielsweise die dort formulierte Glucosido-mannose den Namen 5-Glucosido(1.4)-mannose zu bekommen. In praxi wird man solche verhältnismäßig schwerfällige Bezeichnungen nur benutzen, wenn es darauf ankommt, alle strukturellen Elemente eines Zuckerderivates im Namen auszudrücken.

<sup>2)</sup> B. 47, 1980 [1914].

<sup>3)</sup> B. 53, 2362 [1920]; vergl. auch M. Bergmann und F. Beck, B. 54, 1576 [1921].

<sup>4)</sup> Haworth und Law, Soc. 109, 1324, (C. 1917, I 1076); Irvine und Steele, C. 1921, I 728.