

Der gepresste Krystallkuchen liefert beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser reines Diäthyloxamid, welches als solches aufbewahrt wird, um jeder Zeit durch Destillation mit Kaliumhydrat schnell reines Aethylamin zu liefern.

Die von dem Diäthyloxamid abgepresste Flüssigkeit besteht fast ganz aus diäthyloxaminsaurem Aethyläther, welchem noch kleine Mengen von Alkohol, Triäthylamin, ferner Spuren von Diäthyloxamid und schliesslich überschüssiger Oxalsäureäther beigemengt sein können. Man rectificirt diese Flüssigkeit; die erste Fraction enthält Alkohol, Triäthylamin und kleine Mengen von Diäthyloxamid, die letzte Fraction Oxalsäureäther. Eine mittlere zwischen 250° und 254° siedende Fraction besteht aus reinem Diäthyloxaminsäureäther, welcher als Rohmaterial für die Darstellung von reinem Diäthylamin aufbewahrt wird. Bei den eben besprochenen Versuchen wurden mehrere Kilogramme reinen Dyaethyloxaminsäureäthers gewonnen.

Die Nebenproducte welche bei der Operation abfallen, dürfen nicht unverwerthet bleiben. Die bei dem Umkrystallisiren des Diäthyloxamids bleibende Mutterlauge liefert bei der Destillation mit Kalilauge ein Gemenge von Aethylamin und Diäthylamin, welches ganz passend für Vorlesungszwecke verwendbar ist. Die bei der Darstellung des diäthyloxaminsauren Aethers besonders aufgesammelte erste und letzte Fraction wird am Besten für eine neue Darstellung im Grossen aufgehoben.

Noch sei bemerkt, dass ich früher angegeben habe, bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das als Nebenproduct bei der Fabrication des Chlorals auftretende rohe Chloräthyl bildeten sich die drei Aethylbasen in nahezu gleicher Menge. Jetzt, nachdem die Trennung mehrfach bewerkstelligt worden ist, zeigt es sich, dass das Diäthylamin stets wesentlich vorwaltet.

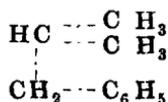
Ich kann nicht schliessen, ohne dankend der vortrefflichen Hülfe zu gedenken, welche mir Hr. F. Hobrecker, wie früher bei der Darstellung, so jetzt bei der Trennung der Aethylbasen geleistet hat.

221. Joh. Riess: Ueber das Isobutylbenzol und Isobutylanisol.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium, LXIV.)

(Eingegangen am 2. August.)

1) Das Isobutylbenzol, von der Constitutionsformel



bildet sich bei weitem schwieriger, als die übrigen bisher synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, und zwar ist dies eine Folge der ungemein leichten Zersetzbarkeit des Isobutylradicals in Butylen und Wasserstoff. Nur eine starke Abkühlung vermittelt Eis und Kochsalz, sowie ein ganz allmähliges Eintragen des Natriums in das mit vielem Aether verdünnte Gemisch der Bromide liess mich aus einem sehr bedeutenden Material eine kleine Quantität einer wasserhellen, äusserst angenehm und penetrant riechenden Flüssigkeit vom Siedepunkt $159-161^{\circ}$ gewinnen, die nach Analyse und Dampfdichtebestimmung sich als Isobutylbenzol erwies. Sein specifisches Gewicht ist $0,8577$ bei 16° . An charakteristischen, krystallinischen Derivaten hat das Isobutylbenzol noch mehr Mangel, als die isomeren Cymole: die Brom- und Nitroverbindungen sind mehr oder weniger angenehm riechende, undestillirbare, nicht erstarrende Oele; auch das aus dem Mononitroisobutylbenzol dargestellte Amidoderivat bildet weder ein krystallisirbares salzsaures Salz, noch ein solches Platindoppelsalz. Chromsaures Kali und Schwefelsäure oxydiren das Isobutylbenzol, wie zu erwarten war, zu Benzoëssäure. Nur das Bariumsalz der Sulfosäure, welches auf gewöhnliche Weise dargestellt wurde, bildet schöne weisse Krystallplättchen, die in Wasser und wasserhaltigem Alkohol leicht löslich sind, schwer dagegen in absolutem Alkohol und Aether. Auch die freie Sulfosäure bildet schöne, wasserhelle, rhomboëdrische Nadeln.

2) Das Isobutylanisol oder der Isobutyläther des Phenols $C_4H_9-O-C_6H_5$ bildet sich leicht bei mehrstündigem Digeriren äquivalenter Mengen von Phenol, Isobutylbromid und Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung, und wird als ein penetrant anisolartig riechendes, wasserklares, mit der Zeit etwas gelblich werdendes Oel vom Siedepunkt 198° und vom spec. Gewicht $0,9388$ bei 16° erhalten. Seine Reinheit wurde durch Analyse und Dampfdichtebestimmung festgestellt. Das Bariumsalz der Sulfosäure konnte nur durch Ausfällen der wässerigen Lösung mittelst Alkohol als weisses Pulver erhalten werden.

Rauchende Salpetersäure wirkt selbst bei starker Abkühlung äusserst heftig und unter Verkohlung auf das Anisol ein.

3) Das Para- und Orthonitroisobutylanisol stellte ich mir nach vielen anderweitigen Versuchen am Vortheilhaftesten durch Erhitzen der trockenen Kalisalze der Nitrophenole mit überschüssigem Isobutylbromid auf 180° dar; gereinigt wurden sie durch Ueberdestilliren im Wasserdampfströme. Der Parakörper ist ein gelbes, allmählich röthlich werdendes Oel von penetrantem, nicht unangenehmen Geruche, bei $275-280^{\circ}$ fast unzersetzt destillirbar, vom spec. Gew. $1,1361$ bei 20° ; der Orthokörper dagegen ein dunkelbraunes Oel von äusserst charakteristischem, angenehm süsslichen Geruch und süssem,

brennenden Geschmack, bei 285—290° nur unter starker Zersetzung und unter Auftreten eines äusserst unangenehmen Geruches destillirbar, vom spec. Gew. 1,1046 bei 20°. Bei -20° werden beide Körper noch nicht fest, was für den Orthokörper eine bemerkenswerthe Ausnahme von den bisherigen Beobachtungen bildet. Weder wässerige noch alkoholische Kalilauge bewirken eine Zersetzung. Zinn und Salzsäure führen beide Körper in alkoholischer Lösung leicht in Amidoderivate über, von denen das salzsaure Salz des Parakörpers durch seine schöne Krystallform in weissen, zweigförmig verwachsenen Nadeln, seine schon bei 100° erfolgende Sublimirbarkeit in dendritenähnlichen, weissen Flocken, sein gut, in braunrothen Prismen krystallisirendes Platinsalz sich auszeichnet, während der betreffende Orthokörper ein kaum krystallinisches, beim Erhitzen sich vollständig zersetzendes salzsaures Salz und ein ungemein leicht lösliches, schlecht krystallisirendes, hellgelbes Platinsalz bildet.

Die freien Amidobasen, in Form weisser Flocken ausfallend, zersetzen sich beide leicht, jedoch die Orthobase bei weitem schneller. Rauchende Salpetersäure verwandelt beide Mononitroanisole in ein und dasselbe Binitroanisol, ein braunes, schweres, geruchloses Oel, welches durch alkoholische Kalilösung leicht zersetzt wird. Ich habe mich durch eingehende Untersuchung und Vergleichung der so gewonnenen Binitrophenole überzeugt, dass sie nicht allein unter sich, sondern auch mit dem aus Paranitrophenol ebenso wie aus Orthonitrophenol dargestellten identisch sind, und habe dadurch eine Bestätigung der Körner'schen Angabe*), dass nämlich beide bekannten Mononitrophenole ein und dasselbe Binitrophenol liefern, erhalten. Es ergänzen sich also jene zu diesem.

4) Ferner kommt jedoch Körner in der eben citirten Abhandlung in Folge verschiedener Derivate des Phenols, welche gleichzeitig mit der Nitrogruppe Salzbilder enthalten, zu der Schlussfolgerung: „*Il appert déjà, que dans le nitrophenol volatil le groupe NO^2 et l'hydroxyle n'occupent pas des positions diamétralement opposées ou séparées entre elles par les places de deux atomes d'hydrogene. En d'autres termes le groupe NO^2 s'y trouve par rapport a l'hydroxyle dans une position telle qu'il doit y en avoir une autre exactement correspondante.*“ Er schliesst also für das flüchtige Nitrophenol die Stellung 1,4 der Kekulé'schen Benzolgruppe geradezu aus. Indessen abgesehen davon, dass eine solche Behauptung in obiger Abhandlung nicht genügend motivirt erscheint, hat Cahours**) schon im Jahre 1849 durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Anisylsäure d. h.

*) Körner, Bulletin de l'Acad. Royale de Belgique 1867 p. 166 ff. Vergl. auch Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 322.

**) Cahours, Ann. Chem. Pharm. LXIX. 236.

Methylparaoxybenzoësäure, welcher Säure nach den Arbeiten von Gräbe*) die Stellung 1,4 zukommt, Binitrophenol dargestellt. Dabei, glaube ich doch, muss man naturgemäss annehmen, dass die eine Nitrogruppe an den Platz der Carboxylgruppe tritt. Berücksichtigt man ferner, dass das Orthonitrophenol, welches Körner**) durch Oxydation in Chinon verwandelt hat, demgemäss nach Gräbe***) die Stellung 1,2 haben muss, und dass dasselbe Binitrophenol liefert, so haben wir für letzteres die Stellung 1,2,4, woraus sich dann mit Nothwendigkeit für das flüchtige Nitrophenol, welches sich ja mit dem Orthonitrophenol zu Binitrophenol ergänzt, die Stellung 1,4 und der rechtmässige Anspruch auf den Namen Paranitrophenol ergibt. Interessant wäre es übrigens noch, wenn es gelänge, aus der Salicylsäure oder Metoxybenzoësäure mit der Stellung 1,2 nach V. Meyer****) dasselbe Binitrophenol darzustellen (was allerdings Cahours†) beim Gaultheriaöl d. h. dem Methyläther der Salicylsäure vergeblich versucht hat), nicht dagegen aus der Orthoxybenzoësäure mit der Stellung 1,3.

222. W. E. Judson: Beiträge zur Geschichte der Trichloressigsäure und der Trichlorcrotonsäure.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium LXV.; eingegangen am 10. August.)

Trichloressigsäure.

Die Trichloressigsäure wurde im Jahre 1838 von Dumas††) entdeckt und als Chloressigsäure (*acide chloracetique*) beschrieben. Er erhielt sie durch Einwirkung des Chlors auf Essigsäure im Sonnenlichte.

Die Säure wurde später (1844) weiter erforscht von Kolbe†††) dem wir die Kenntniss ihrer Darstellung aus Chlorkohlenstoff (C_2Cl_4) durch gleichzeitige Einwirkung des Chlors und Wasser im Sonnenlichte aus Trichloracetylchlorid, und endlich durch Oxydation des Chlorals verdanken.

Für die in Folgendem beschriebenen Versuche wurde die Säure ausschliesslich aus Chloral gewonnen.

Man hat bisher für die Darstellung der Trichloressigsäure stets der starren Modification des Chlorals den Vorzug gegeben. Ich

*) Gräbe, Ann. Chem. Pharm. CXLIX. 27.

**) Körner, Bull. Acad. R. Belg. 1867, 171.

***) Gräbe, Ann. Chem. Pharm. CXLVI. 61.

****) V. Meyer, Diese Berichte, Jahrg. III, 114—116.

†) Cahours, Ann. Chem. Pharm. LXIX, 280.

††) Dumas, Ann. Chem. Pharm., XXXII, 101.

†††) Kolbe, Ann. Chem. Pharm., XLIX 841, LIV 145.