

## 275. Arthur Studer; Butylierung des Anilins.

(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird salzsaures Anilin mit Methylalkohol auf 230—250° erhitzt, so entsteht bekanntlich als Hauptprodukt Mono- und Dimethylanilin, daneben in kleiner Menge die Dimethylamidoderivate der Homologen des Benzols. Ganz anders verhält sich das Anilin bei der Butylierung, wie Versuche zeigten, die ich auf Anregung von Hrn. Prof. V. Meyer unternommen habe.

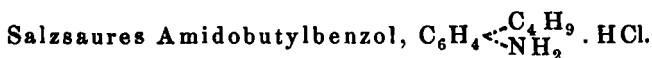
Behandelt man nämlich salzsaures Anilin mit Isobutylalkohol, so entsteht, je nach den Versuchsbedingungen, als Hauptprodukt primäres Amidobutylbenzol,  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown \\ C_4H_9 \end{matrix}$ , oder höher butyliertes Anilin. Es ist leicht, den Versuch so zu leiten, dass entweder das eine oder andere Produkt in bei Weitem überwiegendem Maasse gebildet wird.



10 g trocknes, salzsaures Anilin und 8 g Isobutylalkohol vom Siedepunkt 108° C. wurden im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 230° C. erhitzt. Der Röhreninhalt besteht aus krystallisiertem salzsaurem Amidobutylbenzol nebst wenig unangegriffenem salzsaurem Anilin. Das erstere Salz wird durch Krystallisation aus salzsaurem Wasser leicht rein erhalten. Die durch Abspaltung mit Aetznatron aus dem salzsauren Amidobutylbenzol erhaltene freie Base bildet ein farbloses Oel und siedet ganz constant bei 230° C. (uncorrig.)

Das spezifische Gewicht wurde mit Hilfe der Westphal'schen Waage bestimmt und beträgt 0.937 bei 25° C.

Ueber die Constitution des Amidobutylbenzols giebt das weiter unten beschriebene Verhalten desselben gegen salpetrige Säure unzweifelhaften Aufschluss.



Das salzsaure Amidobutylbenzol ist sehr beständig und krystallisiert aus Wasser in schön weissen, prismatischen Tafeln.

Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

Berechnet		
für	$C_6H_4 \cdot \begin{matrix} C_4H_9 \\ \diagdown \\ NH_2 \end{matrix} \cdot HCl$	Gefunden
Cl	19.13	19.12 pCt.

Die concentrirte wässrige Lösung des salzsauren Salzes, mit Platinchlorid versetzt, scheidet ein rothes, öliges Platindoppelsalz aus, das nach einiger Zeit zu einer schellakähnlichen Masse erstarrt.



Lässt man Chloracetyl in das Amidobutylbenzol eintropfen, so findet sehr heftige Reaktion statt; beim Erkalten erstarrt die gebildete Acetylverbindung. Sie krystallisirt aus Alkohol in schönen, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 170°. Aus viel Wasser lässt sich dieser Körper ebenfalls umkrystallisiren. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird die Acetylverbindung sehr leicht zersetzt, Essigsäure entweicht und salzsaures Salz der Base scheidet sich ab.

Elementaranalyse:

	Berechnet	
	für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{N} \begin{array}{l} \diagdown \text{H} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \end{array}$	
C	75.39	Gefunden
H	8.90	75.17 pCt.
		9.10 -

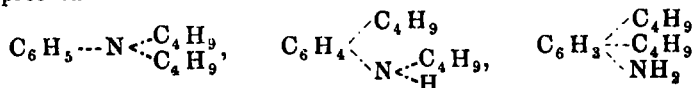
#### Höher butylirtes Amidobenzol.

Bei sechsstündigem Erhitzen von 10 g salzsaurem Anilin und 12—14 g Isobutylalkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 240—250° entsteht nur wenig salzsaures Amidobutylbenzol, dagegen ein salzsaures Salz, welches in Wasser sehr schwer löslich ist.

Die Elementaranalyse der daraus abgeschiedenen Base stimmt auf 2fach butylirtes Amidobenzol.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}$	
C	81.95	Gefunden
H	11.22	81.75 pCt.
		11.33 -

Die Constitution des Körpers könnte einer der folgenden Formeln entsprechen:

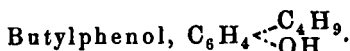


vielleicht liegen auch gleichzeitig mehrere dieser Basen vor. Das Hauptprodukt entspricht jedenfalls der zweiten dieser Formeln; denn das Oel giebt mit Chloracetyl ein Acetylderivat und mit salpetriger Säure eine ölige Nitrosoverbindung, aus welcher durch Zinn und Salzsäure die Base regenerirt wird. Die so gewonnene Base giebt keine Carbylaminreaktion. Ihre secundäre Natur ist also ausser Zweifel.

Das Acetylderivat ist eine bei 73—74° C. schmelzende und über 300° C. siedende Verbindung, die aus Petroleumäther leicht umzukrystallisiren ist. Die Analyse dieser Acetverbindung ergab:

Berechnet für		Gefunden
Acetyl-Dibutyl-Amidobenzol		
C	77.73	77.5 pCt.
H	10.12	10.7 -

Die Untersuchung über diese Base, ihre Acetylverbindung und ihre Salze ist noch nicht vollendet und es wird später darüber berichtet werden.

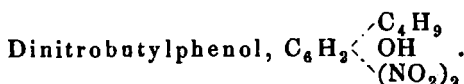


Butylphenol wurde erhalten beim Behandeln des salzsauren oder schwefelsauren Amidobutylbenzols mit Natriumnitrit und darauf folgendem Kochen mit Wasser. Sowie Stickstoff zu entweichen anfängt, scheidet sich auf der Flüssigkeitsoberfläche das Butylphenol als Oel ab. Beim Erkalten krystallisirt der in Wasser gelöste Antheil desselben in zolllangen Nadeln. Das Butylphenol lässt sich leicht reinigen, sei es durch Destilliren für sich oder mit Wasserdämpfen, sei es durch Umkrystallisiren aus viel Wasser oder endlich durch Sublimiren. Es schmilzt bei  $99^\circ$  und siedet bei  $231^\circ$  (uncorrig.). In Kalilauge löst es sich leicht und wird aus der Lösung durch Säuren wieder gefällt. Es besitzt einen sehr schwachen, angenehmen Geruch. Rein bildet es weisse, atlasglänzende Nadeln.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	79.5 pCt.
H	9.33	9.7 -

Die Abwesenheit von Stickstoff wurde durch Glühen der Substanz mit Kalium nachgewiesen.



Butylphenol wurde in Eisessig gelöst und unter Abkühlen rauchende Salpetersäure zugefügt. Nach erfolgter Einwirkung wurde in viel Wasser gegossen, wobei sich schön gelb gefärbte Kryställchen unterschieden. Dieselben aus heissem Alkohol umkrystallisirt gaben prachtvolle, lange, gelbe Nadeln eines Nitrokörpers vom Schmelzpunkt  $93^\circ$ . Seine Formel ist:

$$C_6H_4(NO_2)_2C_4H_9(OH)$$

	Berechnet	Gefunden
C	50.00	50.23 pCt.
H	5.00	5.14 -

Der Körper ist eine kräftige Säure, liefert ein gut krystallisirtes Ammoniaksalz und hat die Eigenschaften eines gelben Farbstoffs.

Das Butylphenol ist eines der am leichtesten zu erhaltenden höhern Phenole. Die Ausbeute bei seiner Darstellung ist eine sehr gute, das Produkt alsbald rein und schön krystallisirt. Ich möchte mir das Studium desselben vorbehalten.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, Juni 1881.

**276. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber das Furfurylamin.**

(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben wir<sup>1)</sup> fast gleichzeitig mit Hrn. O. Wallach aus dem Pyromucamid das Furfuronitril dargestellt und daraus durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff eine neue Base, das Furfurylamin erhalten, das wir damals nur dürftig beschreiben konnten.

Wir haben uns inzwischen grössere Mengen dieser Substanz bereitet und sind jetzt im Stande, sie ausführlich zu beschreiben.

Die Darstellung des Furfurylamins ist eine sehr langwierige Operation, wenn die Ausbeute nicht allzu unbedeutend ausfallen soll. Wir haben nach mehrfachen Versuchen folgendes Verfahren angewendet, welches uns das beste erscheint.

Man vertheilt das Furfuronitril in eine Reihe von Kölbchen oder Fläschchen, welche mit einem nicht luftdicht schliessenden Korke versehen sind, so dass jedes davon ungefähr 2 g des Nitrils enthält, und fügt einen Ueberschuss von sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) und die nothwendige Menge reines Zink hinzu. Nach zwei bis drei Wochen ist die Reduktion beendigt und man kann an die Gewinnung der Base schreiten.

Man giesst zu dem Ende den Inhalt von je 2 oder 3 Kölbchen in einen grossen Ballon, versetzt mit einem sehr starken Ueberschuss von festem, gepulvertem Aetzkali und destillirt im Dampfstrom.

Es geht nebst vielem Ammoniak ein in Wasser sehr leicht lösliches Oel über, welches auf folgende Art vom Wasser und Ammoniak getrennt wird.

Die wässrige Lösung wird mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockene abgedampft. Der gelbgrüne Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und mit so viel gepulvertem Kali versetzt, bis sich die Base ölförmig abzuschcheiden beginnt. Man schüttelt hierauf 4 oder 5 Mal mit Aether aus und lässt den ätherischen Auszug sehr langsam am Wasserbade verdunsten. Die grösste Menge des Ammoniaks bleibt dabei im Wasser gelöst.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1058.