

conanil. Wird Mesaconanilid auf 268° erhitzt, so zersetzt es sich und bildet Citraconanil und Anilin.

Die Zersetzungen dieser Körper lieferten wie man sieht, wenig Resultate. Ich will jedoch hier auf die bemerkenswerthe Thatsache hinweisen, dass die Mesaconsäure, deren eigenes Anhydrid nicht bekannt ist, auch kein eignes Anil resp. Imid zu besitzen scheint. Wie die Mesaconsäure, wenn ihr Wasser entzogen wird, Citraconsäureanhydrid liefert, so bildet auch das Anilid resp. Amid Citraconanil resp. Imid.

Eine ausführlichere Mittheilung wird später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Bonn, den 7. Juli 1882.

328. Arthur Calm: Ueber ein Amidoamylbenzol.

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich entlassen Phenole, wenn man sie mit Ammoniak oder Aminen und den geeigneten wasserentziehenden Substanzen erhitzt, Hydroxyl, im Tausch gegen Amid; sie gehen derart in basische Substanzen über.

Es hatte Interesse, zu ermitteln, ob nicht auch hydroxylierte Fettkörper, namentlich die Alkohole c. p. analoger Umbildung zugänglich seien.

Auf Anregung durch die Herren Professoren V. Merz und W. Weith habe ich das Verhalten des Amylalkohols (Gährungsamylalkohol) zu Anilin in Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen untersucht.

Amylalkohol wurde gewählt, weil es zunächst auf den sichern Nachweis überhaupt einer Reaction ankam und die im speciellen Falle zu erwartenden Produkte voraussehen lassen, dass sie von den Ausgangssubstanzen durch einen grossen Abstand der Siedepunkte unterschieden sein werden. (Anilin siedet bei 182° , Amylanilin bei 258° .) Dieser Vortheil überwog die Bedenken, welche sich an eine Benutzung des gewöhnlichen Amylalkohols (bekanntlich eine Mischung von optisch aktivem Methyläthylweingeist und optisch inaktivem Isopropylweingeist) knüpfen konnten.

Beim Erhitzen von Anilin und Amylalkohol mit Calciumoxyd oder Chlorcalcium, selbst auf hohe Temperatur, gelang es mir nicht, eine Reaction herbeizuführen. Diese tritt in durchgreifender Weise ein, wenn Chlorzink genommen wird.

Ich habe ein Molekül Amylalkohol mit zwei Molekülen Anilin (Ueberschuss beabsichtigt, um der Bildung von disubstituirten Derivaten, soweit möglich, zu begegnen) und einem Molekül Chlorzink in geschlossenen Rohre 8 Stunden auf 270° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich einiger Druck und entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas. Das Reaktionsprodukt stellte eine graulich gelbe, ziemlich homogene Masse vor. Sie löste sich ohne Rückstand in warmer Salzsäure. Ueberschüssige Natronlauge schied ein aufschwimmendes, gelbliches Oel aus. Ich hob dasselbe ab, trocknete mit Aetzkalk und unterwarf es einer fraktionirten Destillation. Nachdem das überschüssige Anilin übergegangen war, stieg das Thermometer rasch, um dann längere Zeit zwischen 250—260° zu verweilen, wo ein grosser Theil des Oeles versiedete. Das Sieden geht später über 260°, schliesslich sogar bis über 300° hinaus. Oberhalb 330° hinterblieb noch ein dunkelgefärbter Rückstand, der allmählich partiell erstarrte.

In den Theilen von 230—260° vermuthete ich Amylanilin und in den höher siedenden Parteien Diamylanilin. Letztere gaben indessen beim Erwärmen mit Benzotrichlorid und Chlorzink keine Grünfärbung. Wäre ein tertiäres Amin vorhanden gewesen, so hätte ein dem Malachitgrün entsprechender Farbstoff entstehen müssen.

Die Hauptmenge des Oeles versiedete nach wiederholter Destillation zwischen 255 und 258°.

Ihre Analyse (sub I und II) führte zur Formel $C_{11}H_{17}N$, welche einem amylyrten Anilin entspricht.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	80.98	81.15	80.86	81.21 pCt.
Wasserstoff	10.43	10.65	10.19	10.03 »

Analyse III, welche zu den anderen zwei Analysen annähernd stimmt, bezieht sich auf zwischen 275—280° übergegangene Substanz. Wie wohl sicher, waren nur sehr geringe Einmischungen Ursache des bedeutenden Siedepunktverzuges.

Hier ist hervorzuheben, dass A. W. Hofmann¹⁾ an dem aus Aethylanilin durch Wandelung der Aethylgruppe entstandenen primären Amin (Phenäthylamin) eine ganz ähnliche Beobachtung gemacht hat. Auch höher siedende Fraktionen des basischen Produktes bestanden noch überwiegend aus primärem Amin.

Die Oelbase aus Amylalkohol und Anilin mit Chlorzink, welche zwischen 255—258° übergegangen war, gestand durch verdünnte Schwefelsäure zu einer weissen krystallinischen Masse. Nahezu dieselbe Erscheinung zeigte aber auch bei 260—280° destillirtes Oel.

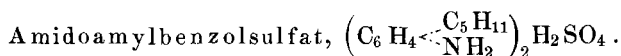
¹⁾ Diese Berichte VII, 528.

Man bedient sich des Sulfats mit Vortheil zur Gewinnung von reinem Amin. Das mehrfach umkrystallisirte Salz schied auf Zugabe von Natronlauge ein amyrlirtes Anilin aus, welches zwischen 256 bis 258°, also nahezu constant siedete.

Die Amylbase charakterisirte sich durch ihr Verhalten gegen Chloroform und alkoholisches Kali (intensive Carbylaminreaktion), sowie gegen Schwefelkohlenstoff und Sublimatlösung (Senföhlreaktion) als ein primäres Amin.

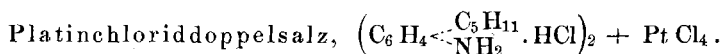
Demnach wirken Amylalkohol und Anilin auf einander unter Hervorgehen von Amidoamylbenzol, $C_6H_4 \leftarrow \begin{matrix} NH_2 \\ C_5H_{11} \end{matrix}$.

Dieser Körper giebt einige erwähnenswerthe Reaktionen. Mit Jodsäure liefert er eine in der Kälte weisse, beim Erhitzen sich violett-blau färbende, krystallinische, unlösliche Verbindung. Durch Chromsäure entsteht ein rothbraunes, krystallinisches Produkt. Chlorkalklösung veranlasst zunächst keine, auf Zugabe von Essigsäure eine röthliche Farbenerscheinung.



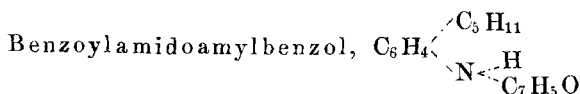
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Schwefelsäure	23.12	23.34	23.39 pCt.

Löst sich nur schwer in kaltem, reinen Wasser, um vieles leichter in stark schwefelsäurehaltigem Wasser. Krystallisirt besonders schön aus schwach säurehaltigem, warmen Wasser in weissen, seidenglänzenden Nadeln. Durch kochendes Wasser wird das Sulfat partiell zersetzt.



	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Platin	26.73	26.86	26.86 pCt.

Wird aus der salzsäuren Lösung des Amidoamylbenzols durch Platinchlorid als orangegelber, feinnadeliger Niederschlag erhalten. Bräunt sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit unter Zersetzung.



Beim Vermischen von Amidoamylbenzol mit Benzoylchlorid findet unter Salzsäureentwicklung lebhafte Reaktion statt. Dieselbe wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Beim Erkalten erstarrt die entstandene Benzoylverbindung zu einer weissen,

krystallinischen Masse. Sie wurde von etwas anhängendem Benzoylchlorid durch Sodalösung befreit, dann in heissem Alkohol gelöst, aus dem sie beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen anschoss. Schmelzpunkt, sogar nach wiederholtem Umkrystallisiren, verzogen, 146—149°. Die Benzoylverbindung ist in Chloroform, Benzol, auch in Aether und Alkohol leicht löslich.

Durch verdünntes, kochendes Alkali wird sie nicht zersetzt, leicht und glatt hingegen beim Schmelzen mit Aetzkali.

Ihre Analyse führte zur Formel $C_{18}H_{21}NO$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	80.89	80.53	80.84	— pCt.
Wasserstoff	7.87	7.72	7.93	— »
Stickstoff	5.25	—	—	5.79 »

A. W. Hofmann hat gezeigt, dass das secundäre Amylanilin, wenn es in Form seiner Salzsäureverbindung auf höhere Temperatur erhitzt wird, in ein primäres Amin, beziehungsweise ein Amidoamylbenzol übergeht.

Ich habe diese Verbindung nach Hofmann's¹⁾ Verfahren dargestellt und sie mit der Base aus Amylalkohol und Chlorzinkanilin verglichen.

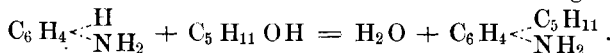
Ein wesentlicher Unterschied war nicht zu ermitteln. Die beiderseitigen Sulfate stimmten scheinbar völlig überein.

Das Benzoylderivat des Hofmann'schen Amidoamylbenzols bildete nach wiederholter Krystallisation aus verdünntem Weingeist hübsche, weisse, glänzende Nadelchen oder Blättchen vom Schmelzpunkte 144—145.5°. Die geringe Differenz im Schmelzpunkte der beiden Benzoylverbindungen schliesst ihre Identität nicht aus, und genügt wohl darauf hinzudeuten, dass der angewandte Gährungsamylalkohol kein chemisches Individium, sondern eine Mischung aus zwei isomeren Alkoholen vorstellt.

Amylanilin (aus Salzsäure, Anilin und Amylalkohol) ging durch ein mehrstündiges Erhitzen mit Chlorzink nicht in primäres Amin über. Dadurch wird sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Amidoamylbenzol aus dem Chlorzinkanilin und Amylalkohol nicht erst in zweiter Linie aus zuvor gebildetem Amylanilin, sondern unmittelbar

¹⁾ Diese Berichte X, 528.

entsteht, d. h. so, dass Wasserstoff am Phenylreste des Anilins direkt durch Amyl ersetzt wird, offenbar im Sinne der Gleichung:



Die sehr verdünnte Lösung des Amidoamylbenzols in Salzsäure (1 Molekül Base und 2 Moleküle Säure) gab mit der für ein Diazoderivat berechneten Menge an Natriumnitrit (1 Molekül) in der Kälte keinen Niederschlag. Beim Erhitzen der Lösung trat lebhaft Gasentwicklung ein und schied sich aufschwimmendes, braunes Oel ab. Ich habe die Flüssigkeit mit Wasserdampf behandelt. Hierbei ging nur schwach gelblich gefärbtes Oel von aromatischem Geruch über, welches sich in Natronlauge vollständig löste und durch überschüssige Säure wieder gefällt wurde.

Das Oel, offenbar ein Phenol, destillirt von 247—251°. Dieser Siedepunkt stimmt so gut wie völlig überein mit demjenigen des Amylphenols, welches Liebmann¹⁾ aus gewöhnlichem Phenol und Amylalkohol mit Chlorzink erhalten hat (Siedepunkt 248—250°).

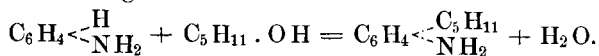
6.5 g salzsaures Amidoamylbenzol lieferten nur circa 3 g Amylphenol. Beträchtliche Verharzung konnte nicht vermieden werden.

Von einer näheren Untersuchung des Phenols habe ich abgesehen. Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

329. G. Benz: Ueber Amidoäthylbenzol und Aethyl-*o*-amidotoluol.

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Versuche, welche im hiesigen Universitätslaboratorium Hr. Dr. Calm ausgeführt hat, zeigen, dass beim Erhitzen von Chlorzinkanilin mit Amylalkohol nicht, wie erwartet werden konnte, Amylanilin, sondern ein primäres Amin, das isomere Amidoamylbenzol, entsteht, nämlich im Sinne der Gleichung:



Wie der Amylalkohol mussten mit den aromatischen Aminen unter sonst gleichen Umständen wohl auch seine Homologen reagiren.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Merz habe ich das Verhalten des Aethylalkohols zu Chlorzinkanilin, später auch zu Chlorzink-*o*-Toluidin untersucht.

¹⁾ Diese Berichte XV, 156.