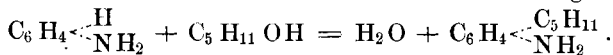


entsteht, d. h. so, dass Wasserstoff am Phenylreste des Anilins direkt durch Amyl ersetzt wird, offenbar im Sinne der Gleichung:



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 lebhaftes 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°).

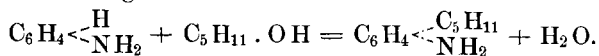
6.5 g salzsaures Amidoamylbenzol lieferten nur circa 3 g Amylphenol. Beträchtliche Verharzung konnte nicht vermieden werden.

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.

Ich bediente mich einer Mischung aus gleichen Molecülen Weingeist, Anilin und Chlorzink. Sie wurde im geschlossenen Rohre während acht Stunden bei 200—230° erhalten. Eine erhebliche Reaction hatte nicht stattgefunden. Das aus der Masse im Rohr, nach später zu erwähnendem Verfahren, abgeschiedene basische Oel siedete von 184—196° und bestand also jedenfalls sehr überwiegend aus Anilin.

Daher wurde bei einem zweiten Versuche (gleiche Mischung) höher, bis auf 280° übrigens wieder acht Stunden erhitzt. Das Versuchsrohr enthielt jetzt eine strahlig-krystallinische, rothgelb gefärbte und von Oel durchtränkte Masse. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich bedeutender Druck und entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas — wohl Aethylen.

Behufs Gewinnung der zu erwartenden äthylirten Base habe ich das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure erwärmt, in der es leicht und ohne Rückstand sich löste. Durch überschüssiges Ammoniak wurde ein braungelbes aufschwimmendes Oel frei, welches ich in Aether aufgenommen und nach dem Verjagen desselben fraktionirt destillirt habe. Die Destillation erstreckte sich von 190—320°, bei welcher Temperatur noch etwas syrupöse dunkle Substanz zurückblieb, die in der Kälte nicht selten zum Theil erstarrte.

Das Destillat wurde erneuter nun abgestufter Destillation unterworfen. Von 190—210° versiedete nur mässig viel Substanz — offenbar im Wesentlichen Anilin; zwischen 210—220° blieb das Thermometer längere Zeit stationär, um dann rascher auf 260° und endlich über 300° zu steigen.

Durch mehrfach wiederholte Fractionirung der von 210—240° übergegangenen Partie erhielt ich schliesslich ohne Rückstand zwischen 210—220° versiedendes Oel. Dies war offenbar das Hauptprodukt. Einen ganz constanten Siedepunkt habe ich blos durch abgestuftes Destilliren nicht erzielen können. Doch zeigte sich, dass namentlich erwähnte Hauptmenge mit Schwefelsäure ein wenig lösliches und daher für Reinigungszwecke gut geeignetes Salz bildet. Auf Zusatz von der verdünnten Säure (erheblicher Ueberschuss zu vermeiden) entstand eine fast compacte weisse Masse, welche sich in vielem siedenden Wasser löste und aus der Lösung beim Erkalten in weissen glänzenden Blättern anschoss. Durch Umkrystallisiren war leicht reines Präparat zu erhalten. Ueberschüssige Lauge schied aus solchem Sulfat so gut wie farblose Oelbase aus, welche nun constant zwischen 213 und 214° übergang.

Ihre Analyse führte zur Formel $C_8H_{11}N$, die einem äthylirten Anilin entspricht.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	78.95	78.99	79.34 pCt.
Wasserstoff	9.28	9.35	9.09 »

Spätere Versuche zeigen, dass es nicht nöthig ist, mühsam von 210—220° siedende Base heraus zu fraktioniren. Ohne Weiteres wird von 210—240° übergehendes Oel verarbeitet. Das Sulfat löst sich in diesem Falle unter Zurückbleiben von etwas gelbem Oel; alles Andere bleibt gleich. Siedepunkt der so gewonnenen Base gleichfalls 213 bis 214°.

Das äthylirte Anilin bildet, frisch destillirt, ein farbloses Oel, welches an der Luft sich allmählich bräunt. In Wasser ist es wenig, aber in Alkohol und Aether nahezu unbegrenzt löslich. Mit Wasserdampf geht die äthylirte Base leicht über.

Ihre Salze krystallisiren leicht. Ausgezeichnet durch elegante Krystallisation und geringe Löslichkeit in kaltem Wasser ist das



	Gefunden	Berechnet
Schwefelsäure	28.45	28.82 pCt.

Man erhält es aus heissem, schwach schwefelsäurehaltigem Wasser in schönen, grossen, weissen, glänzenden Blättern. — Das Sulfat löst sich in stark schwefelsäurehaltigem Wasser bedeutend leichter wie in reinem Wasser und muss dieses Verhalten bei Verarbeitung der rohen Aethylbase berücksichtigt werden.

Das Nitrat des äthylirten Anilins krystallisirt aus wässriger Lösung in kleinen Nadeln oder auch Prismen, welche in kaltem Wasser nur wenig, in heissem leicht löslich sind.

Die Eigenschaften meiner Base für sich und in ihrem Nitrat erinnern sehr lebhaft an diejenigen des sogenannten α -Amidoäthylbenzols, welches Beilstein und Kuhlberg¹⁾ aus ihrem α -Nitroäthylbenzol durch Reduktion dargestellt haben.

A. W. Hofmann²⁾ hat dieselbe Substanz, von ihm Phenäthylamin genannt, auch beim Erhitzen des Salzsäureäthylanilins erhalten. Er erwähnt, dass ihr Sulfat charakteristisch sei.

Beilstein und Kuhlberg gaben für ihre α -Verbindung einen Siedepunkt an, welchen auch meine Base zeigt, nämlich 213—214°. — Sie theilen ferner mit, dass das acetylirte Amidoäthylbenzol bei 94° schmilzt, in Wasser nur sehr wenig sich löst und in kleinen, sehr feinen Nadeln krystallisirt, die sich zuweilen zu glänzenden Blättchen vereinigen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 208.

²⁾ Diese Berichte VII, 527.

Ungefähr diese Eigenschaften hatte auch das unter Anwendung von Essigsäureanhydrid dargestellte Acetylderivat meiner Base. Schmelzpunkt 94.5° . Die Löslichkeit des Acetylkörpers in Wasser ist eine zu geringe, um daraus irgendwie grössere Mengen anzukrystallisiren. Am besten dienet verdünnter Alkohol. Man erhält so die Verbindung besonders schön ausgebildet und zwar aus heissen concentrirten Lösungen zunächst in weissen vierseitigen Blättchen, später in feinen Nadeln; verdünntere Lösungen liefern nur Nadeln. Die Nadeln können eine bedeutende Länge erreichen, sie zeigen ausgezeichneten Seidenglanz.

Ueberblickt man die hier gemachten verschiedenen Mittheilungen, so lässt sich an der Identität der Base aus Aethylalkohol und Chlorzinkanilin einmal mit dem Reduktionsprodukt des α -Nitroäthylbenzols, dann mit dem Umlagerungsderivat des Aethylanilins nicht zweifeln. Da nun Beilstein und Kuhlberg bei der Oxydation des α -Nitroäthylbenzols Paranitrobenzoesäure erhalten haben, so ist auch meine Base als Paraverbindung, beziehungsweise als das *p*-Amidoäthylbenzol zu bezeichnen.

Die Ausbeute an reinem *p*-Amidoäthylbenzol betrug 40 bis 50 pCt. vom Gewicht des angewandten Anilins. Doch dürfte sie sich um ein erhebliches besser gestalten, wenn man mehr im Grossen arbeitet, weil dann eben eine vollkommenerer Ausnutzung der immerhin bedeutenden Abfälle möglich sein wird.¹⁾

Hier nachträglich sei noch beiläufig ein Versuch erwähnt, welcher ergab, dass Anilin und Aethylalkohol, wenn viel überschüssiges Chlorzink genommen wird, schon bei $200-220^{\circ}$ nicht unerheblich auf einander wirken. Das Versuchsrohr enthielt nach achtstündigem Erhitzen eine zweischichtige, krystallinische, oben gelbe, unten weisse Masse. Ziemlich starker Druck. Die Masse wurde in früher beschriebener Weise verarbeitet. Ausbeute an constant siedendem *p*-Amidoäthylbenzol 20 pCt. vom Gewicht des angewandten Anilins.

Es hatte Interesse zu ermitteln, ob nicht auch Aethyläther und Chlorzinkanilin auf einander wirken können.

Ich nahm auf ein Molekül durchaus absoluten Aethers zwei Moleküle Anilin und ein Molekül Chlorzink. Die Mischung wurde acht

¹⁾ Versuche, welche in der Fabrik eines befreundeten Technikers ausgeführt worden sind, machen wahrscheinlich, dass die Darstellung des *p*-Amidoäthylbenzols im grossen Maassstabe, wenn erwünscht, wohl keine Schwierigkeiten bieten dürfte.

Ueber Derivate und Reaktionsverhältnisse der relativ leicht zugänglichen Paramidobase wird später Hr. Mainzer berichten.

V. M.

Stunden auf 280—300° erhitzt. Beim Oeffnen des Versuchsrohres zeigte sich bedeutender Druck. Die Reaktionsmasse sah ungefähr aus, als ob Alkohol benutzt worden wäre; auch wurde sie in gleicher Weise verarbeitet. Dabei fanden sich im Ganzen ähnliche Erscheinungen, jedoch war bei der Destillation der freien Basen das Mengenverhältniss der einander nach den Siedepunkten entsprechenden Theile nicht gleich. Sicher reagirt der Aether mit Chlorzinkanilin weniger leicht wie der Aethylalkohol. Daher blieb mehr Anilin unverändert und betrug das zwischen 210—240° gesammelte Oel auf angewandte 25 g Anilin nur 4 g.

Das Sulfat, welches diese Fraktion lieferte, sah übrigens genau so aus wie das Sulfat des *p*-Amidoäthylbenzols; auch zeigte die aus sorgfältig umkrystallisirtem Salze abgeschiedene Base den erwarteten Siedepunkt und war ferner ihr Acetylderivat nicht zu unterscheiden von demjenigen der Parabase. Schmelzpunkt 94.5°.

Hiernach ist sicher, dass auch Aether auf Chlorzinkanilin einwirkt und zwar in der Hauptsache unter Bildung von *p*-Amidoäthylbenzol.

Ob übrigens bei dieser Reaktion, weil sie u. a. auch Wasser liefert, nicht ein Theil des Aethers in Alkohol übergeht und dieser dann mit eingreift, ist allerdings eine noch offene Frage.

Aethyl-*o*-amidotoluol.

Wie auf Chlorzinkanilin, wirkt Aethylalkohol bei höherer Temperatur auch auf das *o*-Toluidin, Wasserstoff des Kerns substituierend, ein.

Ich habe eine Mischung aus je einem Molekül Aethylalkohol, *o*-Toluidin und Chlorzink acht Stunden lang auf 270° erhitzt. Die so erhaltene Masse bestand aus einer oberen braunen, strahlig krystallinischen und einer unteren hellgelben, körnig krystallinischen Schicht. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich bedeutender Druck und entwich brennbares Gas.

Mit dem Reaktionsprodukte verfuhr ich wie bei der Darstellung des Amidoäthylbenzols. Die öligen Basen siedeten von 200° bis über 300°; als Rückstand blieb eine dunkle zähe Masse.

Wiederholte Fraktionirung lieferte als Hauptprodukt Oel, das zwischen 220—250° übergang, aber ein constanter Siedepunkt war nicht zu erzielen. Auch hatten Versuche, um unter Darstellung von Sulfat reine Substanz zu erlangen, keinen ausreichenden Erfolg, wegen zu erheblicher Löslichkeit dieses Salzes. Dagegen erwies sich die Bereitung von Oxalat als vortheilhaft. Die Base erstarrte sofort auf Zusatz von Oxalsäurelösung und wurde ihr Oxalat durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten. Ueberschüssige Oxalsäure ist, weil sie die Löslichkeit des Salzes sehr steigert, zu vermeiden. Die aus dem Oxalat abgeschiedene Base destillirte bei 229°

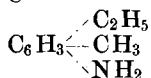
bis 230°. Sie bildet ein aromatisch riechendes, zunächst farbloses Oel, bräunt sich allmählich, wird aber beim Erhitzen wieder farblos. In Wasser ist sie wenig, in Alkohol und Aether fast in jedem Verhältnisse löslich. Mit Wasser destillirt die Base leicht über.

Ihre Analyse stimmte auf die Formel $C_9H_{13}N$ eines äthylirten Toluidins.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	79.70	80.00 pCt.
Wasserstoff	9.59	9.63 »

Bei der Pseudocyanürprobe entwickelte obige Substanz einen betäubenden Geruch. Auch lieferte sie, bei intermediärer Darstellung von Diazochlorür, grosse Mengen eines constant sendenden Phenols, das indessen noch nicht näher untersucht worden ist.

Die Pseudocyanürreaktion und Phenolbildung beweisen sicher, dass primäres Amin, beziehungsweise ein Aethyl-*o*-amidotoluol



entstanden war.

Acetylverbindung, $C_9H_{12}(C_2H_3O)N$.

Mit Essigsäureanhydrid erwärmt sich das Amin sehr stark und geht auf dem Wasserbade vollständig in Acetylverbindung über. Diese krystallisirt besonders schön aus verdünntem warmem Alkohol in langen feinen, seidenglänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 105—105.5°.

Ihre Analyse lieferte die erwarteten Werthe:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	74.71	74.57 pCt.
Wasserstoff	8.57	8.47 »

Das acetylrte Aethylamidotoluol ist in Wasser und Ligroin sehr schwer, in Aether schwer, in Benzol und Weingeist leicht löslich. Bei 313—315° destillirt es unzersetzt über und erstarrt dann in langen Nadeln.

Sulfat, $(C_9H_{13}N)_2 \cdot H_2SO_4$.

Gefunden 26.79, berechnet 26.63 pCt. Schwefelsäure.

Krystallisirt aus warmem Wasser in weissen, glänzenden, verflachten Nadeln bis Blättern. Löst sich leicht in heissem, mässig in kaltem Wasser, nur sehr schwer in Weingeist und so gut wie nicht in Aether.

Oxalat, $(C_9H_{13}N)_2 \cdot H_2C_2O_4$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	66.47	66.67 pCt.
Wasserstoff	8.21	7.78 »

Wird aus heissem Wasser in glänzenden Krystallblättern mit nicht selten lamellarem Gefüge erhalten. Löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, schwer in Alkohol und kaum in Aether. Durch freie Oxalsäure wird die Löslichkeit in Wasser sehr erhöht.

Meine Absicht war, noch Versuche vorzunehmen, um die Stellung des Aethyls im Kern des Orthotoluidinderivats zu ermitteln, aber Umstände nöthigen mich abzubrechen. Doch sollen jene Versuche nicht aufgegeben, sondern im hiesigen Universitätslaboratorium von anderer Seite ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

Aethylalkohol und Chlorzinkanilin reagiren bei 260—280° in ausgiebiger Weise. Als Hauptprodukt entsteht ein schon bekanntes primäres Amin, das *p*-Amidoäthylbenzol. Die Darstellung auch grösserer Mengen dieser Verbindung sollte keine Schwierigkeiten machen.

Aethylalkohol und *o*-Toluidin liefern unter den obigen Umständen in der Hauptsache ebenfalls ein primäres Amin, bezw. ein im Kern

äthylirtes Toluidin: $C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow C_2H_5 \\ \nearrow C H_3 \\ \searrow N H_2 \end{matrix}$

Wie also bei Benutzung von Amylalkohol durch Amyl kann der Wasserstoff im Kern des Anilins, wenn Aethylalkohol (oder Aethyläther) genommen wird, durch Aethyl ersetzt werden und in gleicher Weise wirkt der Aethylalkohol auch auf das *o*-Toluidin ein.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

330. A. Bernthsen: Nachschrift zur Mittheilung von A. Bernthsen und G. Friese¹⁾: Ueber Tetraphenylthioharnstoff.

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

In unserer Mittheilung über Tetraphenylthioharnstoff habe ich angegeben, dass noch keine Derivate der (dem Harnstoff isomeren) Imidocarbaminsäure, $C(NH) \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow OH \end{matrix}$, bekannt seien. Es war mir beim Niederschreiben entgangen, und ich beeile mich daher, meine Angabe dahin zu verbessern, dass allerdings einige Derivate der Imidocarbaminsäure bereits durch die interessanten Untersuchungen von Griess

¹⁾ Diese Berichte XV, 1530.