

1401. Obach, Eugen. Messrs Siemens Brother's measuring instruments employed in connection with powerful currents.
1402. —. Eine Batterie für starken Strom und langandauernde Constanz. — Vorlesungsversuch über den galvanischen Leitungswiderstand von Metalldrähten. Sep.-Abdr. (Verf.)

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

24. Ernst Louis: Ueber einige aromatische Amine.

(Eingegangen am 19. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anilin und Phenol setzen sich beim Erhitzen mit Chlorzink um unter Bildung von Diphenylamin, also von einer secundären Base. Dagegen entsteht, wenn an Stelle des Phenols Amylalkohol oder Aethylalkohol genommen wird, sonst unter denselben Umständen, nach den Angaben von Calm ¹⁾ und von Benz ²⁾, wenigstens in erster Linie, ein primäres Amin — bzw. ein Amidoamylbenzol und Amidoäthylbenzol. Benz hat die von ihm dargestellte Aethylbase als das *p*-Amidoäthylbenzol erkannt und theilt überdies mit, dass auch beim Erhitzen von Chlorzink-*o*-Toluidin mit Weingeist ein primäres Amin, nämlich ein Aethyl-*o*-Amidotoluol, sich bilde.

Ueber die Reaktionsweise des Anilins mit andern wie den zwei oben genannten Alkoholen lagen noch keine Angaben vor — und schienen daher Beiträge an die Ausfüllung der hier vorhandenen Lücke wünschenswerth zu sein.

Auf Anregung des Hrn. Prof. Merz habe ich unter solchen Verhältnissen Versuche unternommen, über das Verhalten des Anilins gegenüber dem Propyl-, Isopropyl- und Isobutylalkohol bei höherer Temperatur und in Gegenwart von Chlorzink — sowie auch über das Verhalten des Anilins gegenüber dem letzteren Alkohol beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid.

Amidopropylbenzol.

Ich bediente mich einer Mischung aus gleichen Molekülen Anilin, Propylalkohol und Chlorzink. Sie wurde jeweilen acht Stunden erhitzt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1642.

²⁾ Diese Berichte XV, 1646.

Wie vorläufige Versuche ergaben, findet bei der Siedetemperatur des Wassers noch gar keine, bei 150° nahezu keine, auch bei 230° eine noch nicht erhebliche Reaktion statt. Das im letztern Falle, nach später beschriebenen Verfahren, ausgeschiedene Oel siedete zwar von 180 — 270° , aber die Hauptmenge war offenbar noch unverändertes Anilin.

Ich fand schliesslich, dass eine recht gute Ausbeute an Propyl-derivaten des Anilins erhalten wird, wenn man die oben angegebene Mischung während 7—8 Stunden auf etwa 260° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt bildete, nach dem Erkalten, eine rothgelb gefärbte, homogene Masse. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich starker Druck, und es entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas von unangenehmem Geruch.

Um die erwartete propylirte Base zu isoliren, habe ich das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure erwärmt. Es wurde leicht und bis auf wenige Oeltropfen gelöst. Durch überschüssiges Ammoniak erhielt ich ein braunes aufschwimmendes Oel, welches mit Aether ausgeschüttelt und nach der Verjagung des Aethers destillirt wurde. Die Destillation begann gegen 180° und erstreckte sich bis 290° ; bei dieser Temperatur blieb nur noch wenig von einer dunklen Flüssigkeit zurück, welche in der Kälte eine syrupöse Beschaffenheit annahm.

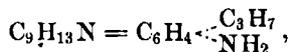
Bei erneuter und nun fraktionirter Destillation ging ein Theil des Oels, in der Hauptsache jedenfalls Anilin, von 180 — 212° , ein anderer grösserer Theil zwischen 215 — 220° über, die letzten Partieen destillirten von 250 — 290° . Durch wiederholte Fraktionirung dieser drei Theile fand ich bestätigt, dass die Hauptmenge des gesammten Oels zwischen 215 — 240° siedet, und ferner, dass wiederum innerhalb dieser Grade das Thermometer von 220 — 230° am längsten stationär sei. Einen constanten Siedepunkt konnte ich durch abgestuftes Destilliren nicht erhalten. Das von 215 — 240° übergegangene Oel bildet jedoch mit Schwefelsäure ein nur mässig lösliches Salz. Auf Zusatz von verdünnter Säure entstand eine weisse krystallinische Masse, welche sich in kochendem Wasser löste und beim Erkalten in farblosen, glasglänzenden Blättchen anschoss.

Die Krystallisation erfolgt nur in schwefelsäurehaltigem Wasser, jedoch ist ein bedeutender Säureüberschuss zu vermeiden, da auch in diesem Falle die Krystallbildung unterbleibt oder eventuell blos schwierig vor sich geht. Ausserdem sei bemerkt, dass es keinen Vortheil hat, die Mutterlauge von den Krystallen durch Eindampfen zu verarbeiten. Besser ist es, die Oelbase in der Mutterlauge jedesmal durch Ammoniak auszuschneiden und ihr schwefelsaures Salz in der oben erwähnten Weise wieder von Neuem darzustellen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren erhält man leicht ein reines, weisses, blättrig krystallinisches

Sulfat. Derartiges Präparat lieferte auf Zusatz von Ammoniak ein farbloses Oel, welches bei 224—226° siedete.

Das Oel entwickelte beim Erwärmen mit etwas Chloroform und weingeistiger Kalilauge einen intensiven Geruch nach Pseudocyanür, und war hiernach ein primäres Amin entstanden.

Die Analyse dieses Amins ergab zur Formel des Amidopropylbenzols,



stimmende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.00	80.00 pCt.
Wasserstoff	9.62	9.64 »

Das Amidopropylbenzol bildet ein angenehm aromatisch riechendes, wenn eben destillirt, farbloses Oel, welches sich aber nach einiger Zeit am Lichte bräunt. Dasselbe löst sich nur äusserst wenig in Wasser, aber so zu sagen in jedem Verhältnisse in Weingeist und Aether. Mit Wasserdämpfen geht die Propylbase leicht über.

Schwefelsaures Amidopropylbenzol, $(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

Unter den Salzen der propylirten Base zeichnet sich ihre Verbindung mit Schwefelsäure durch hübsche Krystallisation und geringe Löslichkeit in kaltem Wasser aus. Das Sulfat krystallisirt aus heissem, schwach schwefelsäurehaltigem Wasser in weissen, glasglänzenden Blättchen. Es löst sich leicht in warmem Alkohol, nur wenig in Aether.

Der Schwefelsäuregehalt der bei 100° getrockneten Verbindung entsprach der oben angeführten Formel.

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	26.63	26.49 pCt.

Oxalsaures Amidopropylbenzol, $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N})_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Dieses Salz wird aus seiner Lösung in heissem Wasser als krystallinisch körnige Abscheidung erhalten. In kaltem Wasser löst es sich nur spärlich, zwar langsam, aber doch reichlich in heissem Wasser, ebenso in warmem Alkohol, nur wenig in Aether. Durch freie Oxalsäure wird die Löslichkeit in Wasser bedeutend erhöht.

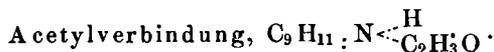
Elementaranalyse:

Angewandt über Schwefelsäure getrocknetes Oxalat.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	66.70	66.43 pCt.
Wasserstoff	7.78	7.79 »

Das Amidopropylbenzol löst sich leicht in Salzsäure, aber sämtliche Versuche, eine krystallisirte Verbindung darzustellen, sind erfolglos geblieben. Die benzolische Lösung der Base wurde durch eingeleiteten Chlorwasserstoff nicht gefällt.

Auch ist es mir nicht gelungen, ein gut charakterisirtes Platindoppelsalz zu erhalten.



Wird Amidopropylbenzol mit Essigsäureanhydrid vermischt, so tritt bedeutende Erwärmung ein. Die Reaktion wurde auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Beim Erkalten entstand eine etwas dickflüssige Masse, welche, in Wasser gegossen, zu einem festen Körper erstarrte. Aus verdünntem, warmem Alkohol krystallisirte dieser Körper, offenbar die Acetylverbindung, in schönen, weissen, glasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 87°. Die Krystalle sind in warmem Aether reichlich, in Alkohol sehr leicht löslich.

Elementaranalyse:

Schwefelsäuretrockene Substanz.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	74.52	74.32 pCt.
Wasserstoff	8.47	8.71 »



Benzoylchlorid und Amidopropylbenzol wirken unter bedeutender Wärmeentwicklung auf einander ein. Die Mischung wurde in einem Kolben mit Steigröhre auf dem Wasserbade erwärmt, bis alle Salzsäureentwicklung aufgehört hatte. Digerirt man dann die flüssige Masse, um das überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen, mit Sodaauslösung, so entsteht eine feste Substanz, welche in kaltem Alkohol sich löst, daraus aber bald in weissen, glasglänzenden Blättchen wieder anschießt. Schmelzpunkt constant 115°. In Wasser löste sich die Verbindung nicht, leicht in Alkohol und Aether.

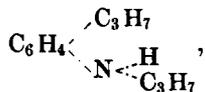
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.33	79.97 pCt.
Wasserstoff	7.11	7.77 »

Sekundäre Base.

Die bei der Destillation der rohen Oelbasen zwischen 250° bis 290° aufgefangenen Theile gaben bei mehrfach wiederholter, sorgfältiger Fraktionirung schliesslich, und zwar als das Hauptprodukt, ein Oel, welches von 258 — 260° überging. Dieses Oel bildete mit Schwe-

felsäure nicht eine feste, sondern eine gleichfalls ölige Verbindung. Auch fiel die Pseudocyanürprobe, zu welcher derartige Sulfat angewandt wurde, negativ aus.

Wie die Analyse zeigte, war ein zweifach propylirtes Anilin, $C_6H_5(C_3H_7)_2N$, entstanden, und kann unter den angeführten Umständen wohl nur an ein sekundäres Amin,



gedacht werden.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.35	80.99 pCt.
Wasserstoff	10.73	10.83 „

Vermischt man die dipropylierte Base in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure, so scheidet sich ein Pikrat als ein gelbes, grobkörniges Pulver ab, während das Amidopropylbenzol unter diesen Verhältnissen keine Fällung erfährt.

Krystallisirte Salze der dipropylierten Base habe ich nicht darstellen können.

Ich versuchte weiter durch Einwirkung von Chloracetyl auf die Dipropylbase ihr Acetylderivat zu erhalten. Auch stellte sich sofort Erwärmung ein und entwich Chlorwasserstoff, aber es ist mir nicht gelungen, das Reaktionsprodukt zur Krystallisation zu bringen. Bei der Destillation ging dasselbe in Gestalt einer syrupösen Masse über. Die mit dieser Masse vorgenommene Analyse ergab kein ohne weiteres zu deutendes Resultat.

Propylphenol.

Um einen weiteren Beweis dafür zu erhalten, dass die von mir dargestellte Monopropylbase wirklich ein primäres Amin sei, habe ich sie in ein Diazosalz, dann in ein Propylphenol überzuführen versucht.

Ich vermischte die Base mit Salzsäure, kühlte die zunächst stark verdünnte Lösung durch Eis auf circa 0° ab und setzte hierauf das berechnete Quantum an Natriumnitrit in wässriger und gleichfalls gut gekühlter Lösung langsam hinzu.

Die schwach gelblich gewordene Flüssigkeit wurde unter Rückfluss erhitzt; sie färbte sich braun, entwickelte Stickstoff und zugleich entstand ein aufschwimmendes, dunkles Oel. Dasselbe erstarrte beim Erkalten nicht und konnte auch keinerlei Krystallisation der im Wasser gelösten Theile des Oels wahrgenommen werden. Mit Wasserdämpfen geht es leicht und farblos über. Das Oel versiedet für sich von 227 bis 228° , riecht angenehm aromatisch, wird wenig von kaltem Wasser,

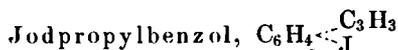
leicht von Lauge und nahezu in jedem Verhältnisse von Alkohol und Aether gelöst.

Die Analyse bestätigte das Vorliegen eines propylirten Phenols.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	79.4	79.1 pCt.
Wasserstoff	8.8	8.6 »

Die der Theorie nach möglichen drei Monojodbenzoë Säuren sind bereits insgesamt dargestellt und genügend untersucht worden.

Ich versuchte nun das Amidopropylbenzol in ein



überzuführen, um aus diesem durch Oxydation eine Jodbenzoë Säure, d. h. eine Verbindung von schon bekannter Constitution zu erhalten und in dieser Weise die Constitution auch meiner Base zu ermitteln.

Die Darstellung von Jodpropylbenzol gelingt unschwer bei der Bereitung von propylirtem Diazobenzolchlorid als Durchgangsprodukt und Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf dasselbe.

Man bringt gleiche Theile Amidopropylbenzol und concentrirte Salzsäure zusammen, verdünnt sehr stark mit Wasser, giebt dazu unter guter Eiskühlung die berechnete Menge Natriumnitrit, letzteres ebenfalls in verdünnter Lösung, und setzt endlich zu dieser Mischung einen Ueberschuss an Jodwasserstoffsäure. Zuerst entsteht eine gelbliche Trübung, die nach einiger Zeit in's Braune umschlägt. Die Reaction geht schon in der Kälte vor sich; längeres Stehen ist angezeigt; Stickstoff entweicht langsam und der Jodkohlenwasserstoff erscheint in Form eines braunen, emulgirten Niederschlages. Durch Aufkochen wird die Reaction vollständig gemacht. Das Jodpropylbenzol liess sich mit Wasserdämpfen leicht überdestilliren, wobei es als ein noch gelbliches Oel überging, das unter Anwendung von Aether isolirt, hierauf fraktionirt destillirt wurde. Nabezu die ganze Masse versiedete bei 250° und bildete ein angenehm aromatisch riechendes, öliges, zunächst farbloses Liquidum, welches jedoch am Licht sich bräunte. Das Oel ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Weingeist mässig, in Aether leicht löslich.

Sein Jodgehalt stimmte auf ein Jodpropylbenzol.

	Berechnet	Gefunden
Jod	51.6	50.9 pCt.

Behufs der Umwandlung in Jodbenzoë Säure wurde das Jodpropylbenzol in überschüssigem Eisessig gelöst, dann in der Kälte mit Chromsäure versetzt. Eine Erwärmung oder überhaupt Reaction war nicht wahrzunehmen. Daher habe ich die Mischung unter Rückfluss erhitzt, die nach der Theorie noch weiter erforderte Menge Chrom-

säure allmählich hinzugebracht und das Erhitzen unterhalten, bis die zunächst eingetretene braune Farbe verschwunden war und eine rein grüne Lösung vorlag. Auf Zugabe von überschüssigem Wasser schied sich eine Säure in weissen Flocken ab.

Die Flocken waren in heissem Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich; aus einer warmen Mischung von Alkohol und Wasser schossen sie in farblosen Blättchen an. Diese sublimirten, ohne sich zu zersetzen, in perlmutterglänzenden und zwar wiederum blätterigen Bildungen. Schmelzpunkt 257° . Die *p*-Jodbenzoësäure soll bei 256° schmelzen; auch stimmen die Angaben über ihre anderen Eigenschaften mit den oben gemachten Mittheilungen überein, so dass an der Identität der Säure aus dem Jodpropylbenzol mit *p*-Jodbenzoësäure kaum noch zu zweifeln war.

Charakteristisch für die *p*-Jodbenzoësäure ist ihr Methyläther und habe ich daher, behufs weiterer Identificirung meiner Säure, den Methyläther derselben zu erhalten gesucht. Die Säure wurde in wenig Methylalkohol gelöst, dann in diesen trockenen Chlorwasserstoff bis zum Ueberschuss geleitet und später die Lösung eingengt. Der angenehm nach Obst riechende Rückstand, zunächst ein Oel, erstarrte allmählich. Aus seiner Lösung in wässrigem Alkohol krystallisirten lange, etwas verflachte Nadeln vom Schmelzpunkt 114° , welcher mit dem Schmelzpunkt des Methyläthers der *p*-Jodbenzoësäure übereinstimmt.

Durch diese Versuche dürfte wohl hinreichend bewiesen sein, dass bei der Einwirkung von Propylalkohol auf Anilinchlorzink das Alkyl zum Amid in die Parastellung geräth und also *p*-Amidopropylbenzol erhalten wird.

Amidoisopropylbenzol.

Anilin, Isopropylalkohol und Chlorzink wurden im Verhältniss gleicher Moleküle acht Stunden lang auf 230° erhitzt. Beim Aufschmelzen der Röhren zeigte sich Druck, und es entwich brennbares Gas. Der Röhreninhalt selbst bestand aus einer gelblich weissen, homogenen Masse. Die Menge an daraus abgetrenntem Oel, welches oberhalb des Siedepunktes vom Anilin überging, war jedoch eine geringe. Hier, gleich wie bei der Propylbase, zeigte sich, dass die beste Ausbeute an alkylirten Aminen erhalten wird, wenn man die Versuchsröhren 7—8 Stunden auf ungefähr 260° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand in diesem Falle nicht mehr aus einer gelblich weissen, sondern aus einer grünlichen homogenen Masse. Ich verfuhr bei der Verarbeitung dieser Masse wie bei der Darstellung des Amidopropylbenzols.

Die Destillation der öligen Basen begann bei 180° und war bei 280° beendet mit Hinterlassung eines beim Erkalten fest werdenden

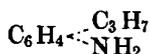
geringen Rückstandes. Wie bei der Normalpropylbase, gelang mir auch hier nicht, durch fraktionirte Destillation eine Base von constantem Siedepunkt zu erhalten. Ich bekam beim Fraktioniren ein Produkt, das zwischen 180—210° (jedenfalls unverändertes Anilin), ein weiteres, das von da bis 230° destillirte und ausserdem ein noch höher bis zu 270° siedendes Oel. Jede dieser Fraktionen wurde für sich der Destillation unterworfen, wobei sich ergab, dass die Hauptmenge von 212—230° übergehe.

Um nun einen constanten Siedepunkt zu erhalten, machte ich mir auch hier wieder den Umstand zu Nutzen, dass der zwischen 211—230° übergegangene Theil des Oels ein krystallisirendes schwefelsaures Salz liefert, während die höher siedenden Theile mit Schwefelsäure nur ölige Verbindungen bilden. Das krystallisirende Sulfat liess sich durch mehrfaches Umkrystallisiren aus warmem, schwach schwefelsäurehaltigen Wasser, woraus es in glänzenden Blättchen anschoss, ohne viele Mühe rein erhalten. Dabei kommt seine relativ geringe Löslichkeit in kaltem Wasser zu gut.

Ueberschüssiges Ammoniak schied aus dem Sulfat ein nahezu farbloses Oel ab, welches zwischen 216—218° destillirte.

Die Ausbeute daran ist bedeutend geringer wie diejenige an Normalpropylbase und beträgt höchstens 25 pCt. vom Gewicht des angewandten Anilins. Das Oel löst sich wenig in Wasser, mischt sich jedoch leicht mit Alkohol und Aether. Dasselbe destillirt farblos über, bräunt sich aber allmählich am Lichte. Der Geruch ist angenehm aromatisch. Beim Erwärmen mit Chloroform und weingeistiger Kalilauge entwickelt das Oel einen intensiven Pseudocyanürgeruch, und war also ein primäres Amin erhalten worden.

Die Analyse desselben stimmte auf ein Amidoisopropylbenzol,



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.00	79.8 pCt.
Wasserstoff	9.62	9.9 »

Schwefelsaures Amidoisopropylbenzol, $(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N})_2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Krystallisirt in schönen weissen, glasglänzenden Blättern, welche sich in kaltem Wasser spärlich, in heissem Wasser reichlich lösen — jedoch weniger wie das Sulfat der Propylbase. Das Salz ist auch in warmem Alkohol ausgiebig löslich, wenig in Aether.

Zur Schwefelsäurebestimmung diente bei 100° getrocknete Substanz.

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	26.63	26.79 pCt.

Oxalsaures Amidoisopropylbenzol, $(C_9 H_{13} N)_2 H_2 C_2 O_4$.

Das Oxalat scheidet sich aus seiner Lösung in heissem Wasser als eine körnige, krystallinische Substanz ab. In heissem Wasser und Alkohol ist es reichlich löslich.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	66.67	66.50 pCt.
Wasserstoff	7.78	7.52 »

Benzoylamidoisopropylbenzol, $C_9 H_{11} \cdot N \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ C_7 H_5 O \end{matrix}$.

Amidoisopropylbenzol und Benzoylchlorid reagiren schon in der Kälte unter erheblicher Erwärmung. Die Reaktion wurde im Wasserbade zu Ende geführt, worauf ich das überschüssige Benzoylchlorid durch Sodalösung zersetzt und das entstandene benzoësaure Natron durch Auskochen mit Wasser beseitigt habe. Der in heissem Alkohol aufgenommene Rückstand krystallisirte beim Erkalten in weissen, glasglänzenden Blättchen. Diese Krystalle sind in warmem Alkohol und Aether reichlich löslich, fangen bei 104° zu sintern an und schmelzen bei $114-115^{\circ}$.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.33	80.31 pCt.
Wasserstoff	7.11	7.41 »

Essigsäureanhydrid wirkt unter Erwärmung auf Amidoisopropylbenzol ein; aber es ist mir nicht gelungen, eine krystallisirende Verbindung zu erhalten.

Secundäre Isopropylbase.

Wie bei der Darstellung des Amidopropylbenzols entstehen auch bei derjenigen der Isopropylbase Produkte von höherem Siedepunkt, welche mit Schwefelsäure kein krystallisirendes, sondern nur öliges Salz bilden. Durch wiederholte fraktionirte Destillation habe ich festgestellt, dass die Hauptmenge dieser Basen von $245-250^{\circ}$ übergeht. Solche Theile wurden zur Analyse verwendet. Sie stimmte angenähert auf ein diisopropylirtes Anilin.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.35	80.95 pCt.
Wasserstoff	10.73	10.41 »

Die Pseudocyanürprobe, zu welcher das oben erwähnte ölige Sulfat benutzt wurde, fiel negativ aus.

Pikrinsäure, der ätherischen Lösung der secundären Base zugesetzt, scheidet ein gelbes, körniges Pulver ab, während das primäre Amidoisopropylbenzol unter gleichen Verhältnissen keine Fällung erleidet.



Bei der Darstellung dieses Körpers verfuhr ich in gleicher Weise, wie bei der Darstellung des Jodpropylbenzols. Das hierbei erhaltene Oel besass einen angenehmen aromatischen Geruch, siedete bei 234° war, frisch destillirt, farblos, bräunte sich jedoch am Lichte.

Durch Oxydation dieser Verbindung, und zwar unter Einhaltung des gleichen Verfahrens wie bei dem Jodpropylbenzol, versuchte ich eine der Jodbenzoësäuren darzustellen, und in der That wurde eine gut krystallisirende Säure erhalten, welche bei 257° schmolz und nach diesem Schmelzpunkt, sowie nach allen anderen Eigenschaften nur die *p*-Jodbenzoësäure sein konnte.

Durch einen Unfall kam ich um meinen Vorrath an Jodisopropylbenzol, und war ich leider nicht mehr im Fall, eine neue Menge darstellen zu können, bezw. die Analyse des Präparates vorzunehmen. Doch dürfte die Gewinnung von *p*-Jodbenzoësäure aus dem Präparat wohl sicher genug zeigen, dass dasselbe nichts Anderes als das Jodisopropylbenzol gewesen sein kann.

Erwähnt werde noch, dass concentrirte Salpetersäure auf das Jodnormalpropylbenzol in der Kälte kaum einwirkt, während dagegen die Isoverbindung, unter Hervorgehen einer dunkelrothen Lösung und reichlicher Entwicklung von rothbraunem Dampf, sehr heftig angegriffen wird.

Wie aus Obigem zu ersehen, bildet sich auch bei der Einwirkung von Isopropylalkohol auf Chlorzinkanilin eine Parabase. Ob nun diese und das Cumidin ein und derselbe Körper sind, ist noch zu ermitteln. Auch sollen der Hydroxyl- und Jodkohlenwasserstoff aus dem Amidopropyl- und Amidoisopropylbenzol näher untersucht werden. Die Phenole dürften mit schon bekannten Verbindungen identisch sein ¹⁾.

Isobutylylirung des Anilins.

A. Studer erhielt beim Erhitzen von salzsaurem Anilin und Isobutylalkohol auf 230° ein Amidoisobutylbenzol.

Es hatte Interesse festzustellen, ob eine Mischung von Isobutylalkohol, Anilin und Phosphorsäureanhydrid (event. Chlorzink) das

¹⁾ S. Spica, diese Berichte XII, 295 u. 2365.

Studer'sche Amin oder aber eine nur damit isomere Verbindung liefern würde.

Ich habe gleiche Moleküle Anilin, Isobutylalkohol und Phosphorsäureanhydrid während 7—8 Stunden im geschlossenen Rohre auf 250—260° erhitzt. Beim Aufschmelzen desselben trat Druck auf und entwich ein brennbares, unangenehm riechendes Gas. Der Rohrinhalt selbst bestand aus einer gelblich weissen, in's Braune übergehenden homogenen Masse, welche sich in verdünnter, warmer Salzsäure bis auf wenige Oeltropfen löste. Auf Zugabe von überschüssigem Ammoniak schied sich ein braunes Oel ab, das mit Aether ausgeschüttelt und nach der Verjagung des Aethers fraktionirt destillirt wurde. Die Destillation begann bei 185° und war gegen 280° beendet.

Durch wiederholte Fraktionirungen erhielt ich, ausser andern höher und niedriger siedenden Theilen, auch ein basisches Oel, welches von 240—250° destillirte. Dieses Oel bildete mit Schwefelsäure ein ziemlich schwer lösliches, aus warmem Wasser in schönen, glasglänzenden Blättchen krystallisirendes Salz, welches ich durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein bekommen habe. Dasselbe lieferte auf Zusatz von Ammoniak als farbloses Oel eine Base, die vollständig von 230—232° übergang. Ihre Analyse stimmte auf ein isobutylirtes Anilin: $C_{10}H_{15}N$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.53	80.00 pCt.
Wasserstoff	10.07	10.38 »

Durch Chloracetyl entstand eine aus warmem, verdünntem Alkohol in schönen, farblosen Blättern anschliessende Acetylverbindung, welche bei 170° schmolz.

Statt mit Phosphorsäureanhydrid habe ich die Mischung von Anilin und Isobutylalkohol auch mit Chlorzink und zwar wiederum auf 250—260° erhitzt.

Ich erhielt abermals die eben zuvor erwähnte Base. Siedepunkte 231°. Das übereinstimmend krystallisirte Acetylderivat schmolz bei 170°.

Aus der Uebereinstimmung der obigen beiden Basen im Siedepunkte, ihrer Acetylverbindungen in der Krystallform und im Schmelzpunkte mit dem von A. Studer erhaltenen Amidoisobutylbenzol bezw. mit dessen Acetylderivat geht wohl zur Genüge hervor, dass unsere Amine ein und derselbe Körper sind.

Versuche, um über das Stellungsverhältniss des Amids und Alkoholradikals im Molekül der Isobutylbase Auskunft zu erhalten, waren noch ohne Erfolg, sollen aber von anderer Seite wieder aufgenommen werden.

Zusammenfassung.

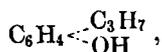
Wird eine Mischung von Chlorzinkanilin und Normalpropylalkohol 7—8 Stunden auf 260—280° erhitzt, so entsteht als das Hauptprodukt ein Amidopropylbenzol,



Daneben wird in relativ geringer Menge auch eine zweifach propylirte Base erhalten.

Das primäre Amin bildet in reinem Zustande ein farbloses, aromatisch riechendes Oel, welches bei 224—226° überdestillirt und mit Säuren zum Theil gut krystallisirende Salze liefert.

Aus dem Amidopropylbenzol wurde unter intermediärer Bereitung von Diazosalzen und nach bekannten Methoden einmal ein Propylphenol,



dann ein Jodpropylbenzol,



dargestellt.

Beide Verbindungen sind farblose Oele von aromatischem Geruch, und destillirt das Phenol bei 227—228°, der Jodkohlenwasserstoff bei 240° über.

Durch Oxydation des Jodpropylbenzols erhielt ich in reichlichster Menge die *p*-Jodbenzoësäure.

Aehnlich wie mit dem Normalpropylalkohol wechselwirkt das Chlorzinkanilin bei höherer Temperatur auch mit dem Isopropylalkohol.

Das Hauptprodukt der Reaktion, ein Amidoisopropylbenzol, gleicht in den Eigenschaften der Normalpropylbase, siedet aber um 8° tiefer, also bei 216—218°.

Der Jodkohlenwasserstoff aus der Isopropylbase, ein farbloses, bei 234° siedendes Oel, lieferte bei seiner Oxydation ganz so wie das Jodnormalpropylbenzol *p*-Jodbenzoësäure.

Daher müssen die hier angeführten, wie propylirten so isopropylirten Derivate des Anilins insgesamt Paraverbindungen sein.

Hierzu sei übrigens erwähnt, dass, nach den Angaben von Benz, bei der Einwirkung von Aethylalkohol auf Chlorzinkanilin gleichfalls ein Paraprodukt entsteht.

Beim Erhitzen von Anilin mit Isobutylalkohol und Phosphorsäureanhydrid oder auch Chlorzink erhielt ich eine Base, welche mit dem Studer'schen Amidoisobutylbenzol aus Isobutylalkohol und salzsaurem Anilin völlig übereinstimmt und zweifellos damit identisch ist.

Universität Zürich, Laborat. des Prof. V. Merz, Januar 1883.