

auf der Bildung von Hydrochinondisulfonsäure, resp. von deren Salzen beruhen; allein es scheint, dass diese Verbindung beständiger als die bis jetzt beobachteten Anthrahydrochinonderivate und eher als diese in fester Form zu erhalten ist; und darum beabsichtigen wir auch ihre Untersuchung weiter zu verfolgen.

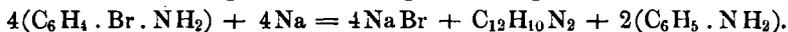
Freiburg i/B., April 1883.

186. Ad. Claus und A. Roques: Verhalten des *p*-Bromanilins zu Natrium und zu Natriumpropylbromid in ätherischer Lösung.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 12. April.)

In einer vor etwa einem Jahr mitgetheilten Notiz (diese Berichte XV, 315) über die zuerst von Glaser, später von Anschütz und Schultz untersuchte Einwirkung von Natrium auf die Bromaniline in ätherischer Lösung hatte ich für die dabei erfolgende Bildung von Azobenzol die Interpretation gegeben, dass dieselbe unter gleichzeitiger Entstehung von Anilin nach folgender Gleichung vor sich gehe:



Um den Beweis für die Richtigkeit dieser Erklärung zu erbringen, haben wir die Reaktion für *p*-Bromanilin ihren quantitativen Verhältnissen nach genauer verfolgt; dabei liess sich zunächst constatiren, dass dieselbe ein verhältnissmässig glattes Resultat leicht giebt, wenn man mit ziemlich verdünnten ätherischen Lösungen arbeitet und das Erhitzen der Reaktionsmasse genügend lange fortsetzt — 10 g Bromanilin werden am besten mit 35—40 g absoluten Aethers gemischt, und diese Lösung nach dem Zusatz eines gehörigen Ueberschusses von Natrium in dünnen, blanken Stückchen am Rückflusskühler im Wasserbad etwa 48 Stunden lang erhitzt. Dann ist sicher alles Bromanilin zersetzt! Nach dem Abgiessen der ätherischen Lösung wird der Rückstand noch einige Mal mit Aether ausgewaschen und aus den vereinigten ätherischen Flüssigkeiten der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt eine braunrothe, schmierige Masse, die im Wesentlichen aus Azobenzol und Anilin, gemischt mit harzigen Produkten, besteht. Dieselbe wird dann mit Salzsäure angesäuert und aus diesem Gemisch mit Wasserdämpfen das Azobenzol übergetrieben; geht von dieser Verbindung nichts mehr über, so wird die salzsaure Lösung mit Kali übersättigt und von Neuem mit Wasserdampf destillirt. Man erhält so ein gelbes Oel, das nach der Reinigung bei der Rektification constant zwischen 180—182° C. siedet und sich durch alle Eigenschaften als Anilin dokumentirt. Von diesem reinen Anilin konnten wir in verschiedenen, soweit das eben möglich ist, quantitativ aus-

geführten Versuchen aus 10 g Bromanilin durchschnittlich 2 g erhalten, und da auf diese Menge Bromanilin nach der oben gegebenen Gleichung sich theoretisch 2.7 g berechnen, so dürften mit diesen Versuchen wohl die letzten Zweifel an der Richtigkeit der durch obige Gleichung ausgedrückten Interpretation gehoben sein.

Nicht in gleicher Weise hat sich aber leider unsere zweite, in der oben angeführten Notiz ausgesprochene, Vermuthung bewahrt, dass bei gleichzeitiger Umsetzung von Bromanilin und Halogenalkylen mit Natrium die ausgeschiedenen Alkylreste direkt an die Stelle des Broms im Bromanilin treten, und so an bestimmter Stelle im Benzolkern alkylirte Derivate des Anilins zur Bildung gebracht werden möchten. Unsere Versuche mit *p*-Bromanilin und Propylbromid haben nun allerdings, wie schon früher vorläufig mitgeteilt wurde (diese Berichte XV, 318), ergeben, dass unter der Einwirkung von Natrium in ätherischer Lösung eine neue, bromfreie Base von der Zusammensetzung des Cumidins entsteht, aber ebenso unzweifelhaft haben wir jetzt constatirt, dass dieselbe nicht das erwartete *p*-Cumidin ist, sondern vielmehr

das sekundäre Propylanilin von der Struktur:
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \left\{ \text{N} \right. \\ \text{H} \end{array}$$

Damit ist nun freilich unsere ursprüngliche Hoffnung auf einen allgemeinen Weg zur Synthese der Homologen des Anilins, welche an bestimmten Stellen des Benzolkernes bestimmte Alkylreste enthalten, gescheitert, aber das Resultat dieser Versuche will mir darum nicht weniger bemerkenswerth erscheinen, insofern man den Verlauf der Reaction wohl nicht anders auffassen kann, als derart, dass in dem Moment, in welchem aus dem Bromanilin das Brom durch Natrium entzogen wird, sofort, und ehe noch ein disponibel gewordener Propylrest Zeit dazu gewinnt, ein Amidwasserstoffatom an die Stelle des eliminirten Bromatoms an den Benzolkern tritt, und dass sich nun erst in zweiter Reihe an die Stelle des in Aktion getretenen Wasserstoffatoms ein Propylrest an den Stickstoff anzulagern vermag. — Mit der Leichtigkeit, mit welcher bei der zuerst beschriebenen Reaction, wenn Natrium auf Bromanilin allein zur Einwirkung gebracht wird, sich der Amidwasserstoff an der Umsetzung betheiliget, steht eigentlich dieser Verlauf der Reaction in besserem Einklang, als der von uns von vorneherein supponirte Vorgang der Bildung von Cumidin.

Was nun die Ausführung der Reaction anbetrifft, so geht die Bildung des sekundären Propylanilins¹⁾ im Ganzen ziemlich glatt vor

¹⁾ Am richtigsten wird man die Verbindung wohl Propylphenylimid nennen.

sich, wenn man in genügend mit Aether verdünnter Lösung arbeitet, und für einen genügenden Ueberschuss von Propylbromid sorgt. Allein ganz lässt sich nach unseren Erfahrungen das Auftreten der Nebenreaktion, durch welche Bromanilin in Azobenzol und Anilin übergeführt wird, nicht vermeiden, und so erhält man auch nach wiederholter Fraktionirung des Rohproduktes die sekundäre Base immer verunreinigt mit grösseren oder geringeren Mengen Anilin. In unseren ersten Versuchen hatten wir, um die Reaktion zu begünstigen, immer mit nur wenig Aether verdünnt, und mit einem Ueberschuss von Propylbromid gearbeitet. Wir erhielten dabei die früher angegebenen höhersiedenden Basen, die auch bei den Analysen einen zu hohen Kohlenstoffgehalt ergaben (siehe diese Berichte XV, 318), und offenbar von einer weitergehenden Propylyrirung der sekundären Base herrühren. Als wir nun die Versuchsbedingungen in der Weise abänderten, dass grössere Mengen Aether zur Verdünnung angewendet und der Ueberschuss von Propylbromid möglichst vermieden wurde, da erhielten wir niedriger (206—210° C.) siedende Produkte, die so anilinhaltig waren, dass wir sie nach den Carbylamin- und Sulfoharnstoffreaktionen, die sie beim Behandeln mit Chloroform und Kali, resp. mit Schwefelkohlenstoff lieferten, für primäre Basen ansprechen mussten. — Allein die Analysen dieser Produkte ergaben nun den, vom Cumidin geforderten, Werthen gegenüber zu niedrigen Kohlenstoffgehalt, und bei den Versuchen, aus der vermeinten neuen Base durch Behandeln mit Eisessig die Acetverbindung darzustellen, erhielten wir nur Acetanilid, während constant ein Theil unacetyliert blieb. Nach diesen Erfahrungen fanden sich nun die richtigen Verhältnisse leicht, unter denen der Verlauf der Reaktion, wenigstens der Hauptsache nach, der gewünschte ist. Man verdünnt das *p*-Bromanilin mit dem 8- bis 10fachen Volum absoluten Aether, setzt das Doppelte der sich berechnenden Menge von Propylbromid hinzu und erhitzt nach dem Zugeben eines grossen Ueberschusses von Natrium in Form von dünnen blanken Stückchen am aufrechtstehenden Kühler auf dem Wasserbad; zur Beendigung der Reaktion ist etwa 6- bis 8stündiges Erhitzen nöthig, und von Vortheil dürfte es sein, während des Verlaufes der Reaktion noch einige Mal kleine Portionen von Propylbromid und blanken Natriumstückchen einzutragen. Die im Ueberschuss zugesetzte Propylverbindung wird fast vollständig als Dipropyl bei der Fraktionirung des Reaktionsproduktes erhalten. — Die so gewonnene Base siedet, nachdem sie auf bekannte Weise gereinigt ist, in der Regel von 210—215° C. und enthält, wie schon erwähnt, je nach dem Verlauf der Reaktion mehr oder weniger Anilin beigemischt. Dieses kann man leicht entfernen, und zwar entweder dadurch, dass man das Basengemisch partiell mit Salzsäure behandelt, wobei zuerst das

Anilin von der Säure gebunden wird; oder besser dadurch, dass man einige Zeit mit Eisessig kocht, wodurch nur das Anilin in die Acetverbindung übergeführt wird. — Die auf die eine oder andere Weise behandelte Base zeigte nun, nachdem sie zur Reinigung nochmals mit Wasserdämpfen destillirt war, den constanten Siedepunkt 213—214° C. (uncorrigirt), und ergab bei der Verbrennung die folgenden Daten:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_9H_{13}N$ |
|---|----------|-------|----------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 79.83 | 80.10 | 80.0 pCt. |
| H | 9.9 | 9.83 | 9.63 » |

Um ihre Identität mit dem, unseres Wissens bis jetzt noch nicht beschriebenen, Propylphenylimid sicher festzustellen, haben wir dieses nach der Hofmann'schen Methode aus Anilin (2 Moleküle) und Propylbromid (1 Molekül) in grösseren Mengen dargestellt. — Nachdem das aus dieser Reaktion erhaltene Oel, welches auch noch durch nicht unbedeutliche Mengen von Anilin verunreinigt war, nach den eben angegebenen Methoden vom Anilin befreit war, zeigte es genau den gleichen Siedepunkt 213—214° C., und stimmte überhaupt in allen Eigenschaften mit dem aus *p*-Bromanilin unter der Einwirkung von Natrium und Propylbromid erhaltenen gereinigten Produkt überein. Insbesondere sind die im Folgenden kurz angeführten Verbindungen aus beiden Präparaten nebeneinander dargestellt worden.

Das salzsaure Salz krystallisirt beim Stehen seiner wässrigen, oder alkoholischen Lösung — in beiden Lösungsmitteln ist es sehr leicht löslich — über Schwefelsäure im Exsiccator in schönen, farblosen Nadeln, die sich an der Luft schnell röthen. Die Krystalle schmelzen unzersetzt bei 150° C. (uncorrigirt).

Das schwefelsaure Salz ist in Wasser und Alkohol ungemein leicht löslich, und aus diesen Lösungen hinterbleibt ein Syrup, aus dem sich erst nach langem Stehen im Exsiccator feine, weisse Nadelchen absetzen.

Das salpetersaure Salz ist unter keinen Umständen zum Krystallisiren zu bringen, es bildet nach dem vollständigen Eintrocknen eine glasige, durchsichtige Masse.

Das oxalsaure Salz scheidet sich beim Zusammengiessen einer ätherischen Lösung der Base mit einer solchen von Oxalsäure in Form von weissen, mikroskopischen Nadelchen aus, die in Alkohol und Wasser leicht löslich aus dem letzteren Lösungsmittel in grossen Tafeln erhalten werden können. Es schmilzt bei 152° C.

Das Platindoppelsalz scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid sowohl aus salzsaurer, wie neutraler wässriger, oder alkoholischer Lösung im ersten Augenblick als gelber Niederschlag ab, der jedoch

schnell sich zu einer gelbraunen gallertartigen Masse zusammenballt, die an der Luft zu einer grünen Schmiere wird. Auch durch sofortige Behandlung der, aus der alkoholischen Lösung der Base mit Platinchlorid gefällten, Verbindung mit Aether war dieselbe nicht in einer fasslichen Form zu erhalten.

Das auf die gewöhnliche Weise aus dem salzsauren Salz mittelst salpetrigsaurem Kali dargestellte Nitrosamin ist ein gelbbraunes Oel, welches mit Wasserdämpfen unverändert übergetrieben werden kann, für sich aber bei gewöhnlichem Luftdruck nicht destillirbar ist, sondern sich beim Erhitzen unter Schwarzfärbung zersetzt. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure liefert es eine intensiv blaue Färbung.

Die Acetylverbindung $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{N}$, kann durch Einwirkung von

Eisessig auf die Base nicht erhalten werden, sondern entsteht erst, wenn dieselbe mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht wird. Sie siedet constant bei 254° C. (uncorrigirt) und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. In Wasser ist sie unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt aus dem letzteren Lösungsmittel in grossen, schön ausgebildeten sechseitigen Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 56° C. (uncorrigirt).

Die aus der vom *p*-Bromanilin stammende Base dargestellte Acetylverbindung ergab bei der Verbrennung:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 74.53 | 74.58 pCt. |
| H | 8.73 | 8.47 » |

Freiburg i./Br., April 1883.

187. Ad. Claus und A. Steinberg: Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf *m*-Brom-*p*-toluidin, Acet-*m*-brom-*p*-toluid und Dimethyl-*p*-Bromphenyl-amin in ätherischer Lösung.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 12. April.)

Gleichzeitig mit den in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Versuchen haben wir die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Jodmethyl und *m*-Brom-*p*-toluidin¹⁾ der Untersuchung

¹⁾ Dieses Bromtoluidin haben wir zu verschiedenen Malen nach der gewöhnlichen Methode durch Bromiren des Acet-*p*-toluids in grösseren Mengen dargestellt. Es sei beiläufig erwähnt, dass das Acet-*m*-brom-*p*-toluid beim