

307. Adolf Pahl: Ueber die Constitution des Amidoisobutylbenzols.

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Werden salzsaures Anilin und Isobutylalkohol auf 230^o erhitzt, so entsteht, nach den Angaben von Studer¹⁾, nicht wie Analogieverhältnisse voraussetzen lassen, ein secundäres Amin, sondern ohne Weiteres eine primäre Base, ein Amidoisobutylbenzol.

Den gleichen Körper erhielt Louis²⁾ auch bei der Einwirkung von Isobutylalkohol auf Chlorzinkanilin.

Die nähere Constitution des auf verschiedenem Wege leicht darstellbaren Amidoisobutylbenzols ist auffallender Weise noch nicht bekannt, obgleich es nicht an Anläufen gefehlt hat, dieselbe zu ermitteln.

Studer versuchte einen Entscheid herbeizuführen, indem er aus seinem Amin Isobutylphenol darstellte und es mit Aetzkali verschmolz, andererseits Isobutylanisol mit dem üblichen Chromsäuregemisch behandelte, aber eine Oxybenzoesäure, bezw. Methoxybenzoesäure, war nicht zu erhalten.

Versuche von E. Louis blieben gleichfalls ohne Erfolg.

Aufgefordert durch Herrn Prof. V. Merz habe ich die Untersuchung über die nähere Constitution des Amidoisobutylbenzols wieder vorgenommen und ist es mir auch gelungen, das angestrebte Ziel zu erreichen. Daneben benutzte ich den Besitz einer grösseren Menge Amidoisobutylbenzols, um noch unbekanntes Derivate desselben darzustellen und ihre wichtigsten chemischen und physikalischen Verhältnisse zu ermitteln.

Ich beschreibe diese Derivate im Anhang zu denjenigen Verbindungen, welche den Weg nach dem Hauptziele meiner Arbeit kennzeichnen.

Das Problem über die speciellere Constitution des Amidoisobutylbenzols, d. h. über die Stellung des Isobutyls und des Amids zu einander am aromatischen Kern, suchte ich auf zwei verschiedenen Wegen zu lösen, nämlich:

A. Durch Ueberführung des Amidoisobutylbenzols in ein Diazosalz, dann in ein Jodisobutylbenzol, schliesslich Oxydation desselben zu einer Jodbenzoesäure.

B. Durch successive Umwandlung desamins in Diphenisobutylthioharnstoff, Phenisobutylsenföhl, Phenisobutylcyanür, Isobutylbenzoesäure, zuletzt passende Oxydation dieser Säure, wobei eine der drei so gut bekannten Benzoldicarbonsäuren entstehen musste.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 234.

²⁾ Diese Berichte XVI, 114.

Verfahren A.

Das gemäss diesem Verfahren erforderte erste Umwandlungsprodukt des Amidoisobutylbenzols (Phenisobutylamins), also ein Diazosalz, wurde nicht isolirt, sondern sofort in

Jodisobutylbenzol, $C_6H_4J \cdot C_4H_9$,
überzuführen versucht.

Ich vermischte Amidoisobutylbenzol mit Salzsäure im Verhältniss von 1:2 Molekülen, verdünnte mit vielem Wasser, kühlte die Lösung mit Eis und setzte dann zu derselben das berechnete Quantum Natriumnitrit (1 Molekül), gleichfalls in Wasser gelöst, langsam hinzu. Die kaum trüb gewordene Flüssigkeit wurde mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure versetzt, hierauf am Rückflusskühler schliesslich bis zum vollen Sieden erhitzt. — Zuerst trübte sich die Flüssigkeit wolkig, dann schied sie nach und nach, unter langsamer Gasentwicklung, ein braunes Oel ab. Das Erhitzen habe ich fortgesetzt, so lange als noch Gas auftrat, worauf das Oel, um allenfalls entstandenes Phenol zu entfernen, mit Natronlauge geschüttelt, später mit Aether ausgezogen, aus diesem wieder abgeschieden, und schliesslich mit Wasserdampf behandelt wurde. Mit dem Dampf ging langsam ein nur schwach röthlich gefärbtes Oel über, welches allmählich zu einer nadligkrystallinischen Masse erstarrte. Durch wiederholte Destillation liess sich die Substanz farblos erhalten. Sie zeigt einen angenehm aromatischen Geruch, siedet constant bei $255-256^{\circ}$ (corr.). — Verschiedene Versuche, um diese Verbindung aus Lösungsmitteln zu krystallisiren, führten nicht zum Ziel; sie schied sich aus denselben nur als Oel ab.

Der Jodgehalt des Präparats bestätigte, dass ein Jodisobutylbenzol erhalten worden war.

	Berechnet	Gefunden
Jod	48.85	48.45 pCt.

Die Ausbeute an ganz reinem Jodisobutylbenzol betrug gegen 60 pCt. der theoretischen Menge.

Es handelte sich nun darum, das Jodisobutylbenzol durch passende Oxydation in eine

Jodbenzoësäure,

also Substanz von bekannter Constitution, überzuführen.

Zunächst versuchte ich, den Jodkohlenwasserstoff mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung zu oxydiren, kam aber nicht zum Ziel. Theils fand totale Zerstörung statt, theils entstand auch ein wenig erquicklicher, nicht leicht weiter verarbeitbarer Körper.

Dieser Nichterfolg muss überraschen, da nach Körner bei der Oxydation des *p*-Jodtoluols unter gleichen Umständen, nach E. Louis auch bei derjenigen des Jodpropylbenzols und Jodisopropylbenzols *p*-Jodbenzoëssäure entsteht.

Ich griff nun zur verdünnten Salpetersäure, welche schon in ähnlichen Fällen gute Dienste geleistet hat.

Jodisobutylbenzol wurde mit überschüssiger Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1.12 vier Stunden auf 200° erhitzt. Das Versuchsrohr enthielt, ausser gelblicher Flüssigkeit, eine gelbgraue, hier und da aber röthliche blätterig- bis nadlig-krystallinische Masse. Auch war an einzelnen Punkten etwas Jod in Gestalt dunkelgrauer Blättchen oder Dendriten wahrzunehmen. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich erheblicher Druck.

Der Rohriinhalt wurde mit verdünnter Lauge alkalisch gemacht, erwärmt, wobei nahezu Alles in Lösung ging, dann filtrirt. Auf Zusatz von Salzsäure zum Filtrat schied sich eine flockige, krystallinische, etwas röthliche Substanz aus. Ich habe dieselbe abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, dann sublimirt. Die leicht stattfindende Sublimation lieferte schöne weisse, perlmutterglänzende Blättchen, welche so und umsublimirt bei 262° schmolzen.

Schmidt und Schultz¹⁾ geben den Schmelzpunkt der Parajodbenzoëssäure zu 256°, V. v. Richter zu 267° an.

Der Jodgehalt meiner Säure sprach für die Formel $C_6H_4J \cdot CO_2H$.

	Berechnet	Gefunden
Jod	51.21	50.95 pCt.

Um diese Säure noch schärfer als *p*-Jodbenzoëssäure zu charakterisiren, habe ich ihren Methyläther dargestellt. Ich löste sie in wenig Holzgeist und leitete bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Die hierauf bei gelinder Wärme eingedunstete Lösung schied reichlich vereinzelte lange Nadeln aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

Die Nadeln besitzen einen sehr angenehmen Geruch und schmelzen bei 115°. Dagegen schmilzt der Methyläther der Parajodbenzoëssäure, nach den Beobachtungen von Schmidt und Schultz, bei 114°, d. h. so gut wie gleich. Also hatte ich diese Substanz in Händen.

Es ist somit sicher, dass mein Jodisobutylbenzol bei seiner Oxydation mit verdünnter Salpetersäure *p*-Jodbenzoëssäure liefert und steht daher auch fest, dass das eigentliche Ausgangsmaterial, das Amidoisobutylbenzol von Studer, den Paraverbindungen angehört.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 333.

Zu genau dem gleichen Ergebnisse führte auch das

Verfahren B.

Bei diesem Verfahren, welches auf die Umwandlung des Ausgangsmaterials, des Studer'schen Amidoisobutylamins, schliesslich in eine Benzoldicarbonsäure abzielt, kommen, wie schon früher erwähnt wurde, als Durchgangsverbindungen in Betracht: Diphenisobutylthioharnstoff, Phenisobutylsenfö, Phenisobutylcyanür und eine Isobutylbenzoësäure.

Diese Verbindungen sind noch alle unbekannt und will ich sie zunächst nach einander in der oben angegebenen Folge besprechen.

Diphenisobutylthioharnstoff, $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_9)_2$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde Amidoisobutylbenzol in concentrirter alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff rückfliessend erwärmt. Bald entwickelte sich Schwefelwasserstoff und ist das Erwärmen mehrere Tage, beziehungsweise so lange unterhalten worden, als noch jenes Gas in erheblicher Menge auftrat. Aus der kalt werdenden Lösung schied sich eine weisse, scheinbar blättrigkrystallinische Masse in körnigen bis kleinkugligen Bildungen ab; sie zerfiel leicht in einzelne Blättchen, die übrigens, wie nähere Untersuchung ergab, aus an einander gereihten Nadeln bestanden.

Die abgepresste, dann in vielem kochendem Alkohol aufgenommene Masse schoss daraus beim Erkalten in feinen, weissen, blättrig gruppirten Nadeln an. Diese Krystalle lösten sich nicht in Wasser, nur spärlich selbst in heissem Alkohol, aber leicht in warmem Aether und Benzol. Schmelzpunkt constant 192.5° .

Die Elementaranalyse lieferte folgende, der erwarteten Verbindung gemässe Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	74.11	74.09 pCt.
Wasserstoff	8.24	8.62 «

Phenisobutylsenfö, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NCS}$.

Diesen Körper habe ich aus dem Diphenisobutylthioharnstoff unter Anwendung von Phosphorsäure, also unter Zunutzenziehung der in neuerer Zeit von A. W. Hofmann angegebenen vortrefflichen Methode, dargestellt.

1 Theil des Thioharnstoffs wurde mit 3 Theilen Phosphorsäure vom spec. Gewicht 1.7 eine halbe Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Hierbei entstand eine bräunlich gefärbte Lösung und schied sich ein braunes Oel ab. Diese Reaktionsmasse versetzte ich mit verdünnter Salzsäure und behandelte sie hierauf mit Wasserdampf

(Mitanwendung von Salzsäure unter solchen Umständen hat sich bei der Darstellung überhaupt mancher aromatischer Senföle als zweckdienlich herausgestellt, indem dadurch der Verflüchtigung von aromatischer Base infolge einer partiellen Zersetzung des organischen Phosphats und damit auch einer Regressivbildung des Schwefelharnstoffs im Destillat vorgebeugt wird).¹⁾ Der Dampf nahm ein schwach gelbliches bis bräunliches Oel mit sich, welches in der Vorlage, bei guter Kühlung sogar schon im Kühler, zu einer nadlig krystallinischen Masse erstarrte.

Die Masse war in Weingeist und Aether leicht löslich, sie liess sich aber daraus nicht in Krystallen erhalten, sondern wurde selbst bei starker Kälte nur als Oel abgesetzt. Dagegen krystallisirten aus der Lösung in Petroläther bei niedriger Temperatur lange weisse Nadeln einer Substanz mit dem constanten Schmelzpunkt 42° und dem constanten Siedepunkt 277° .²⁾

Ihre Analyse bewies, dass das erwartete Senföl entstanden war.

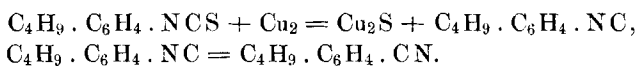
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	69.11	69.14 pCt.
Wasserstoff	6.81	6.94 »

Das

Phenisobutylecyanür, $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot CN$,

wurde aus dem Phenisobutylsenföl nach der schönen Methode von Weith für die Ueberführung aromatischer Senföle in Cyanüre dargestellt.

Die Metamorphose des Phenisobutylsenföls musste nach vorliegenden Erfahrungen im Sinne der folgenden Reaktionsgleichungen stattfinden:



Ich habe das Senföl mit der vierfachen Gewichtsmenge unmittelbar vorher im Leuchtgasstrom schwach ausgeglühten Kupferpulvers zusammengebracht. Die Mischung wurde in einem Fraktionirkölbchen mit Kühler und im Oelbad, zugleich unter langsamem Durchleiten von Kohlendioxyd (um einer Oxydationswirkung der Luft auf das intermediär gebildete Pseudocyanür vorzubeugen), bis auf 200° erhitzt.

Sehr bald schwärzte sich das Kupfer und trat starker Pseudocyanürgeruch ein. Der letztere nahm allmählich ab, wick schliesslich einem aromatischen Geruch nach Nitril, worauf, d. h. nach ca. vierstündigem Erhitzen, abdestillirt wurde. Dabei zeigte sich wieder, obschon in nur geringem Betrage, Pseudocyanürgeruch und ging reich-

¹⁾ Mainzer, diese Berichte XVI, 2002.

²⁾ Mainzer, ibid.

lich ein öliges Liquidum über. Das Oel wurde, um noch allenfalls zurückgehaltenen Schwefel zu entfernen, abermals über Kupfer destillirt, doch war eine Schwärzung nicht wahrzunehmen.

Das so erhaltene Produkt bildet ein dickflüssiges farbloses, angenehm gewürzhaft riechendes Liquidum, welches constant bei 238° siedet und nach dreistündigem Verweilen in einer Kältemischung bei -15° nicht erstarrt war.

Die nach V. Meyer's Luftverdrängungsmethode ermittelte Dampfdichte bestätigte, dass das Phenisobutylcyanür vorlag.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	5.51	5.35

Die Ausbeute an ganz reinem Phenisobutylcyanür war bei wiederholten Versuchen ziemlich gleichmässig 25 pCt. vom Gewicht des angewandten Senföls.

Behufs Ueberführung in

Isobutylbenzoësäure, $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$,

habe ich das Nitril mit concentrirter weingeistiger Kalilauge (doppelte Gewichtsmenge Aetzkali) sechs Stunden unter Verschluss auf 160° erhitzt.

Der Röhreninhalt, welcher aus einer weissen, blättrig krystallinischen Masse mit flüssigen Theilen bestand, löste sich leicht in Wasser, wurde durch Kochen unter Zusatz von Ammoniumcarbonat vom Alkohol befreit, hierauf filtrirt und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Sofort erfolgte eine weisse, flockige, deutlich krystallinische Ausscheidung; ich habe sie abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, dann sublimirt.

Die Sublimation lieferte weisse, glänzende, lange, verflachte Nadeln mit federbartartig getheilten Rändern. Sie schmolzen so und umsublimirt bei 161° , sinterten jedoch etwas früher, bei 158° .

Dieser Körper löste sich in Alkohol und Benzol schon in der Kälte leicht, so gut wie nicht in kaltem und nur wenig in heissem Wasser. Aus warmem wässrigem Weingeist krystallisirt er in Nadeln.

Die Analyse bestätigte die Formel: $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	74.15	73.80 pCt.
Wasserstoff	7.86	8.06 »

Die Isobutylbenzoësäure bildet wohl charakterisirte Metallsalze, welche sich in kaltem Wasser, mit Ausnahme der Alkalimetallsalze, nicht oder nur spärlich lösen.

Nachfolgend angeführte Salze habe ich unter Benutzung der Ammoniumverbindung dargestellt, und wurde diese bereitet durch Lösen

der Säure in ammoniakhaltigem Wasser, hierauf Beseitigung des überschüssigen Ammoniaks durch Erwärmen, dann schliesslich Stehenlassen über Schwefelsäure.

Silbersalz, $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 Ag$.

Wird die Ammoniumverbindung in wässriger Lösung mit Silbernitrat versetzt, so entsteht sofort ein weisser, schwerer, flockiger Niederschlag.

Das Silbersalz ist in kaltem Wasser nicht, in heissem Wasser nur wenig löslich. Getrocknet, bei 105^0 , stach es ins Rothbraune.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Silber	37.89	37.73 pCt.

Baryumsalz, $(C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2)_2 Ba$,

wurde aus der Lösung des Ammoniumsalmes durch Chlorbaryum gefällt in Form weisser Blättchen.

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem reichlich löslich.

Analysenergebniss für die bei 150^0 getrocknete Verbindung:

	Berechnet	Gefunden
Baryum	27.90	27.66 pCt.

Calciumsalz, $(C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2)_2 Ca$.

Dargestellt aus dem Ammoniumsalmes mit Chlorcalcium. Weisse, scheinbar körnig krystallinische Fällung, welche sich in heissem Wasser reichlich löste und daraus beim Erkalten in schönen weissen Tafeln anschoss. In kaltem Wasser ist die Verbindung wenig löslich.

Calciumgehalt nach dem Trocknen bei 150^0 :

	Berechnet	Gefunden
Calcium	10.15	10.20 pCt.

Methylester der Isobutylbenzoësäure, $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 CH_3$.

Behufs Darstellung des Methylesters erwärmte ich das Silbersalz der Isobutylbenzoësäure eine Zeit lang mit überschüssigem Jodmethyl.

Die vom gelben Jodsilber getrennte Flüssigkeit wurde mit Soda-lösung geschüttelt, dann mit Aether ausgezogen, von diesem befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich destillirt.

Der so erhaltene Ester bildet ein farbloses, wenig riechendes Oel. Siedepunkt constant 247^0 .

Seine Analyse bewies das Vorliegen der erwarteten Verbindung.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.00	74.86 pCt.
Wasserstoff	8.33	8.45 »

Um über das Stellungsverhältniss des Isobutyls und Carboxyls im Molekül meiner Isobutylbenzoësäure Aufschluss zu erhalten, versuchte ich es, sie durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (Weith's Verfahren) in eine Benzoldicarbonsäure überzuführen.

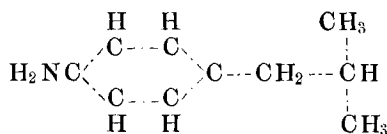
0.6 g Säure wurden in verdünnter alkalischer Lösung mit 4.8 g Permanganat (berechnete Menge) vermischt. Schon in der Kälte beginnt ein Oxydationsprocess, doch habe ich die Mischung, um ihn vollständig durchzuführen, längere Zeit, ein paar Stunden, auf dem Wasserbad erwärmt. — Das nur schwach gelbliche Filtrat von dem ausgefallenen Mangansuperoxyd schied, auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure, weisse Flocken ab, welche abfiltrirt, gut ausgewaschen und getrocknet wurden.

Die so erhaltene Verbindung bildete ein weisses, krystallinisches, in Wasser, Alkohol und Aether nahezu unlösliches Pulver, welches bei hoher Temperatur unzersetzt und ohne vorher zu schmelzen, sublimirte, auch die Zusammensetzung einer Benzoldicarbonsäure besass und hiernach sicher die Terephtalsäure war.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	57.83	57.77 57.82 pCt.
Wasserstoff	3.61	3.97 3.64 »

Wie früher durch die Darstellung von Parajodbenzoësäure, so wird hier durch die Gewinnung von Terephtalsäure bewiesen, dass die Base von Studer das Paraamidoisobutylbenzol sein muss.



Anhangsweise gedenke ich noch einiger anderer, bis jetzt nicht bekannter Abkömmlinge des *p*-Amidoisobutylbenzols.

Diphenisobutylharnstoff, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_9)_2$.

Dieser Harnstoff ist auf zweierlei Weise dargestellt worden.

Wird in eine benzolische Lösung des Amidoisobutylbenzols Chlorkohlenoxyd geleitet, so bleibt diese zunächst klar; hierauf erfolgt eine weisse bis schwach gelblichweisse, nadlig krystallinische Ausscheidung.

Die Nadeln sind nach einmaliger Umkrystallisation aus Alkohol durchaus farblos. Schmelzpunkt $283-284^\circ$.

Auch aus dem Diphenisobutylthioharnstoff lässt sich der normale Harnstoff leicht erhalten.

Die Thioverbindung wird in weingeistiger Lösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd rückfließend erhitzt. Bald tritt Schwärzung ein und nach ein paar Stunden ist die Entschwefelung vollständig geworden, worauf man filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisiren beim Erkalten farblose Nadeln, welche mit den oben erwähnten Krystallen offenbar identisch waren, so genau gleich bei $283-284^\circ$ schmolzen.

Der Diphenisobutylharnstoff krystallisirt aus seinen Lösungen in farblosen, langen Nadeln. Er ist in warmem Alkohol reichlich, in kaltem schwer löslich, in Wasser so gut wie gar nicht löslich.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.77	77.53 pCt.
Wasserstoff	8.64	8.66 »

Diphenisobutylguanidin, $\text{C}(\text{NH})(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_9)_2$.

Um diesen Körper darzustellen, verfuhr ich nach A. W. Hofmann¹⁾.

Der Diphenisobutylthioharnstoff wurde in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Ammoniak und Bleioxyd so lange (etwa eine Stunde) erhitzt, bis die Lösung keinen Schwefel mehr enthielt und nun diese heiss abfiltrirt.

Aus dem erkaltenden Filtrat schieden sich Blättchen aus, die nach nochmaliger Krystallisation farblos waren und den Schmelzpunkt 173° zeigten. In heissem Alkohol und Benzol sind die Krystalle leicht löslich.

Eine Verbrennung ergab für die obige Formel passende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	78.02	77.92 pCt.
Wasserstoff	8.98	9.44 »

Platindoppelsalz, $(\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$.

Wird das Diphenisobutylguanidin in alkoholischer Lösung mit Salzsäure, dann mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, so scheidet sich obige Verbindung aus als ein gelblicher, körnig krystallinischer

¹⁾ Hofmann, Diese Berichte II, 460.

Niederschlag. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, bei 105^o getrocknet und sein Platingehalt bestimmt.

	Berechnet	Gefunden
Platin	18.42	18.12 pCt.

Triphenisobutylguanidin, $C(NC_6H_4C_4H_9)(NH \cdot C_6H_4 \cdot C_4H_9)_2$.

Behufs Gewinnung obigen Guanidins wurde der Diphenisobutylthioharnstoff in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der theoretisch erfordernten Menge Phenisobutylamin, sowie mit einem Ueberschuss an Bleioxyd versetzt, dann während zwei Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Die Lösung enthielt nach dieser Zeit keinen Schwefel mehr; sie wurde heiss abfiltrirt. Beim Erkalten derselben schieden sich bald vereinzelt kleine, weisse Nadeln ab, welche ich durch Umkrystallisiren gereinigt habe.

Diese Verbindung schmilzt bei 163—164^o, sintert aber schon bei 162^o; sie ist in kaltem Alkohol nur spärlich, in heissem Alkohol und in Benzol leicht löslich.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	81.75	81.13	81.36 pCt.
Wasserstoff	9.02	9.52	9.64 »

Platindoppelsalz, $(C_{31}H_{41}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Das Triphenisobutylguanidin wurde in conc. alkoholischer Lösung mit Salzsäure, dann mit überschüssigem Platinchlorid vermischt. Durch dieses entstand ein hellgelber, flockiger, aus feinen Nadelchen gebildeter Niederschlag, welchen ich abfiltrirt und, da er sich in Wasser weniger löste als in Weingeist, mit Wasser ausgewaschen habe.

Das bei 105^o getrocknete Präparat stellte ein gelbes Pulver vor; es enthielt die vorausgesetzte Platinmenge.

	Berechnet	Gefunden	
Platin	14.73	14.35	14.75 pCt.

Durch Schwefelkohlenstoff wird das Triphenisobutylguanidin nach Art anderer trisubstituierter Guanidine zersetzt.

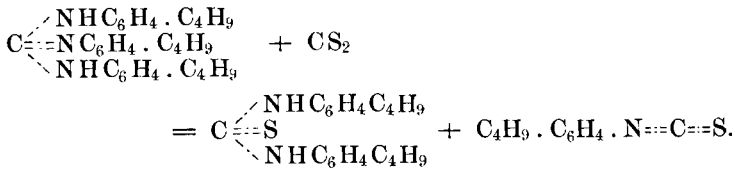
Ich erhitzte die Phenisobutylverbindung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff zwei Stunden auf 160^o. Im Versuchsrohr kein Druck.

Das Reaktionsprodukt bestand im Wesentlichen aus einer hellgelben krystallinischen Masse, aus welcher einzelne längere Nadeln hervorragten.

Ich habe den überschüssigen Schwefelkohlenstoff durch Abdunsten entfernt, hierauf den Rückstand mit Wasser destillirt, wobei reichlich eine krystallinisch erstarrende Verbindung überging, während feste Substanz zurückblieb. Diese krystallisirte aus warmem Weingeist in Nadeln, schmolz bei 192.5° und war offenbar Diphenisobutylthioharnstoff.

Die übergegangene Substanz wurde durch erneute Wasserdampfdestillation farblos und rein erhalten; sie schmolz bei 42° und konnte sie hiernach, sowie nach dem ganzen übrigen Habitus, nur das Phenisobutylsenföl sein.

Ausdruck für die Zersetzung des Triphenisobutylguanidins durch Schwefelkohlenstoff ist die Gleichung:



Durch Behandlung des Diphenylthioharnstoffes, $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, in warmer, benzolischer Lösung mit Quecksilberoxyd erhielt Weith¹⁾ das Carbodiphenylimid, $\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$.

Seitdem sind auch das Carbodi-*p*-tolylimid sowie Carbodi-*o*-tolylimid bereitet worden.

Francksen²⁾ hat vor Kurzem aus dem Diphenpropylthioharnstoff das Carbodiphenpropylimid, $\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$, dargestellt.

Diese Substanz sowie die Diparatolylverbindung krystallisirt leicht, während die Diphenyl- und die Diorthotolylverbindung einen Syrup bilden.

Auch das

Carbodiphenisobutylimid, $\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_9)_2$,

lässt sich unschwer erhalten.

Diphenisobutylschwefelharnstoff wurde in warmem Benzol gelöst und mit dem $2\frac{1}{2}$ fachen Gewicht Bleioxyd rückfliessend sieden gelassen. Das Bleioxyd dunkelte bald und war die Reaktion nach etwa einer Stunde ihrem Ende nahe. Doch habe ich, um sicher zu gehen, noch eine geraume Zeit länger erhitzt, schliesslich die Lösung heiss vom Schwefelblei abfiltrirt. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten undeutlich krystallinische Bildungen, Krystallkörner, ab.

¹⁾ Berl. Ber. 7, 10.

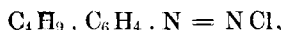
²⁾ Zürich, Dissertation 1883.

Zusammenfassung:

Wie bekannt, entstehen beim Erhitzen des Chlorzinkanilins mit Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol im Kern alkylirte Amidobenzole.

Die Aethyl- und die beiden Propylbasen sind nachgewiesener maassen Paraverbindungen, wogegen die Constitution der Isobutylbase, welche mit dem von Studer aus Isobutylalkohol und salzsaurem Anilin dargestellten Amidoisobutylbenzol völlig übereinstimmt, noch nicht hat ermittelt werden können.

Um über die gegenseitige Stellung des Amids und Isobutyls am Kern des Amidoisobutylbenzols (Phenisobutylamins) Auskunft zu erhalten, wurde diese Base, unter intermediärer Bereitung des Diazosalzes:



nach gebräuchlichem Verfahren, in das Jodisobutylbenzol (Phenisobutyljodür):



übergeführt.

Dieser Jodkohlenwasserstoff bildet eine farblose, strahlig krystallinische, leicht schmelzbare Substanz. Siedepunkt 255—256°.

Durch Oxydation der Jodverbindung mit Chromsäure in Eisessiglösung war ein brauchbares Resultat nicht zu erhalten, aber mit verdünnter Salpetersäure, beim Erhitzen, entstand sehr reichlich *p*-Jodbenzoësäure.

Die Constitution des Phenisobutylamins trachtete ich ferner auch so festzustellen, dass ich es nach einander in Diphenisobutylthioharnstoff, Phenisobutylsenföl, Phenisobutylecyanür, dann Isobutylbenzoësäure überführte und aus dieser eine Benzoldicarbonsäure zu bereiten suchte.

Der Diphenisobutylthioharnstoff, dargestellt aus Phenisobutylamin mit Schwefelkohlenstoff, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, schmilzt bei 192.5°.

Mit syrupöser Phosphorsäure erhitzt, lieferte er in reichlicher Menge Phenisobutylsenföl — eine farblose, nadlig krystallinische Substanz mit dem Schmelzpunkt 42° und dem Siedepunkt 277°.

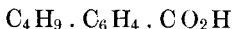
Durch Kupfer, beim Erhitzen, wird das Senföl entschweifelt; zunächst entsteht das correspondirende Pseudocyanür, weiter das normale Cyanür.

Das Phenisobutylecyanür (Cyanisobutylbenzol):



bildet ein farbloses, gewürzhaft riechendes Oel, wird bei — 15° noch nicht fest, siedet bei 238°.

Durch Verseifung des Cyanürs mit weingeistiger Lauge habe ich Isobutylbenzoësäure:



dargestellt, eine gut gekennzeichnete, leicht zu langen, verflachten, farblosen Nadeln sublimirende Verbindung. Schmelzpunkt 161°. Wohl charakterisirte Salze. Der Methyläther bildet ein farbloses, bei 247° siedendes Oel.

Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird die Isobutylbenzoësäure glatt zu Terephtalsäure oxydirt. Auch nach dieser Metamorphose kann das Studer'sche Amidoisobutylbenzol nur die Paraverbindung sein.

Weiter habe ich untersucht: Den Diphenisobutylharnstoff, das Diphenisobutylguanidin, Triphenisobutylguanidin sowie das Carbodiphenisobutylimid.

Alle hier genannten Derivate des Phenisobutylamins sind farblose, krystallisirende Substanzen.

Das Carbodiphenisobutylimid verdient wohl ein grösseres Interesse. Es wurde aus Diphenisobutylthioharnstoff in Benzollösung mit Bleioxyd dargestellt, bildet farblose Krystallkörner, schmilzt bei 189°, wird beim Erwärmen mit gewöhnlichem Weingeist, ferner mit Ammoniak und Phenisobutylamin in Diphenisobutylharnstoff, beziehungsweise Diphenisobutyl- sowie Triphenisobutylguanidin verwandelt und geht beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 170° über in das Phenisobutylsenföhl.

Das Carbodiphenisobutylimid ist nach diesen Reaktionsverhältnissen das genaue Analogon des von Weith entdeckten Carbodiphenylimids.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

308. Georg W. A. Kahlbaum: Ueber die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck.

(Zweite Abhandlung.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Vor einem halben Jahre ungefähr ¹⁾ habe ich mir erlaubt, Mittheilung über einige Resultate zu machen, die ich beim Studium der Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck gewonnen zu haben glaubte. Mit dem heutigen möchte ich die schon damals angekündigte Fortsetzung vorlegen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2476.