

518. J. Effront: Ueber zwei isomere Isobutyl-*o*-amidotoluole.

(Eingegangen am 30. Sept.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Erhardt¹⁾ gefunden hat, entsteht beim Erhitzen von *o*-Toluidin, Chlorzink und Isobutylalkohol ein isobutyliertes primäres Amin, also ein Isobutyl-*o*-amidotoluol,



Die Stellung des Isobutyls am aromatischen Kern dieser Verbindung zum Methyl und Amid ist noch nicht ermittelt worden.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz habe ich die Bearbeitung der hier gegebenen Aufgabe übernommen, aber noch vorher untersucht: ob salzsaures *o*-Toluidin und Isobutylalkohol beim Erhitzen die gleiche oder aber eine andere isobutylierte Base liefern, als das Gemenge von *o*-Toluidin, Chlorzink und Isobutylalkohol.²⁾

A priori war allerdings zu muthmassen, dass nur ein und derselbe Körper entstehen würde.

In Betracht kommen folgende Thatsachen:

A. W. Hofmann's³⁾ Phenäthylamin, welches aus salzsaurem Aethylanilin durch hohe Temperatur entsteht, ist identisch mit dem

deren Gleichung ist $y = K(e^x - 1)$. Von Wichtigkeit ist das auf S. 100 von Duclaux aufgestellte Gesetz:

»Si avec les divers alcools ou les divers acides gras on compose des dissolutions à des titres variés, et si l'on compare entre elles celles de ces dissolutions, qui ont même tension superficielle, les proportions centésimales d'alcool ou d'acide qu'elles renferment, seront entre elles dans un rapport constant, indépendant de la valeur de la tension.«

Wie auch aus meinen Zahlen ersichtlich ist, kommt diesem Gesetze eine sehr allgemeine Geltung zu. Doch scheint es mir nicht erwiesen, ob das specifische Gewicht in Betracht zu ziehen ist, ob nicht vielmehr an Stelle des Produktes $h \cdot s$ der Werth h zu setzen sei. Jedenfalls gilt jenes Gesetz — in einer oder der anderen Form — nicht nur für Körper einer Reihe. So ist jenes Verhältniss der gelösten Procente — bei gleichen Steighöhen — für Lösungen von Methylalkohol und Aethylalkohol, von Ameisensäure und Methylalkohol annähernd = 2; dieselbe Zahl erhält man für Lösungen von Allylacetat und Propylacetat, von Allylalkohol und Propylalkohol, ferner von Trimethylcarbinol und Dimethyläthylcarbinol, von Propylformiat und Isobutylformiat, und ebenso von Methylpropionat und Aethylpropionat. Die Bestimmung jener Verhältnisszahlen scheint mir von grosser Wichtigkeit zu sein.

1) Inauguraldissertation, Zürich 1882.

2) Vorläufige Mittheilung, diese Berichte XVII, 419.

3) Diese Berichte VII, 526.

von Benz¹⁾ aus Anilin, Aethylalkohol und Chlorzink dargestellten Amidoäthylbenzol.

Das gleiche Amin erhielten Beilstein und Kuhlberg²⁾ auch bei der Reduktion des *p*-Nitroäthylbenzols, und ist es also eine Paraverbindung.

Weiter ist hervorzuheben, dass Studer's³⁾ Amidoisobutylbenzol aus salzsaurem Anilin und Isobutylalkohol durchaus übereinstimmt mit der von Louis⁴⁾ beim Erhitzen von Anilin, Chlorzink und Isobutylalkohol erhaltenen Base. Pahl⁵⁾ fand vor Kurzem, dass diese Base den Paraverbindungen angehört.

Unter solchen Umständen war es ein nicht erwartetes Resultat, als meine Versuche bewiesen, dass das Isobutyl-*o*-amidotoluol von Erhardt und das aus salzsaurem *o*-Toluidin und Isobutylalkohol dargestellte Amin keineswegs übereinstimmen, sondern durchaus verschiedene Basen sind.

Die Erhardt'sche Base soll aus später zu erwähnenden Gründen 3-Isobutyl-2-amidotoluol,



die isomere Verbindung 5-Isobutyl-2-amidotoluol,



heissen, wofür allenfalls auch die Namen 2-3-Toluisobutylamin und 2-5-Toluisobutylamin gesetzt werden können.

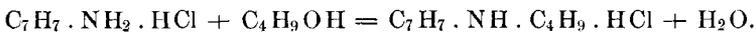
Ich beschreibe zunächst vollständig Darstellung, Eigenschaften und Derivate der 5-2-Base, sowie die Versuche über ihre Constitution, wende mich dann erst zur Besprechung des isomerenamins.



Behufs Darstellung dieser Base wurden salzsaures *o*-Toluidin und Isobutylalkohol im Verhältniss gleicher Moleküle zunächst mässig, später höher erhitzt.

Das einzelne Versuchsrohr enthielt 10 g salzsaure Base und 5,1 g Isobutylalkohol.

Ich erwartete die folgenden Reaktionsvorgänge:



Der Inhalt der Röhren schien nach sechsstündigem Erhitzen auf 170—180° unverändert zu sein. Druck in den Röhren unbedeutend.

1) Diese Berichte XV, 1646.

2) Ann. Chem. Pharm. 156, 108.

3) Diese Berichte XIV, 1472.

4) Diese Berichte XVI, 14.

5) Diese Berichte XVII, 1232.

Zweifellos hatte eine irgendwie erhebliche Reaktion noch nicht stattgefunden.

Ich habe daher höher, vier Stunden auf 240° erhitzt. Die Röhren enthielten jetzt ein zähes, dunkelbraunes Oel; beim Oeffnen derselben zeigte sich nur mässiger Druck und entwich ein unangenehm riechendes, brennbares Gas.

Der Röhreninhalt löste sich in salzsäurehaltigem Wasser beim Erwärmen leicht und ohne Rückstand auf; überschüssiges Ammoniak schied ein aufschwimmendes braunes Oel ab, welches unter Anwendung von Aether isolirt, dann destillirt wurde. Die Hauptmenge des Oels siedete von circa 100° an bis 220° ; die letzten Tropfen gingen bei 260° über.

Offenbar war die Umsetzung des salzsauren *o*-Toluidins und Isobutylalkohols noch nicht vollständig geworden.

Unter solchen Umständen habe ich die Mischung der beiden Körper noch höher, 9 Stunden auf 280 — 290° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bestand jetzt aus einer im Ganzen grauen, jedoch da und dort weisslichen, schön langnädlig krystallinischen, noch stark von Oel durchtränkten Masse. Beim Oeffnen der Versuchsröhren entwich in reichlicher Menge ein nur wenig angenehm riechendes, mit leuchtender Flamme brennbares Gas, wohl sicher Isobutylen.

Die Reaktionsmasse ging durch warmes salzsäurehaltiges Wasser wiederum rückstandslos in Lösung. Durch überschüssiges Ammoniak entstand eine aufschwimmende, dunkle, ölige Ausscheidung, welche mittelst Aether gesondert, dann abgestuft destillirt wurde.

Das Sieden begann mit ungefähr 100° und endigte bei 270° . Abermals ging die Hauptmenge des Oels bis circa 220° über, ungefähr $\frac{1}{10}$ destillirte von 230 — 270° .

Aus dieser letzten Fraktion habe ich nach einem weiter unten zu besprechenden Verfahren eine primäre Base mit dem constanten Siedepunkt 243° dargestellt.

Ihre Analyse stimmte auf ein monoisobutylirtes Amidotoluol: $C_4H_9 \cdot C_7H_6 \cdot NH_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.98	80.93 pCt.
Wasserstoff	10.43	10.48 »

Das Isobutyl-*o*-amidotoluol bildet ein angenehm aromatisch riechendes, frisch destillirt, so gut wie farbloses, jedoch am Licht nach und nach gelblich werdendes Oel, welches auch bei mehrstündigem Verweilen in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrte. Siedepunkt constant 243° . Mit Wasserdämpfen geht das Amin leicht über. Dasselbe ist in Wasser nahezu unlöslich, aber in Weingeist und Aether löst es sich in jedem Verhältniss auf.

Da die Base sowohl die Pseudocyanür- als auch die Senfölsreaktion in ausgezeichneter Weise lieferte, konnte sie nur ein primäres Amin sein.

Die Ausbeute war jedoch gering und musste daher vor Allem versucht werden, sie zu verbessern.

Wie mehrfach abgeänderte Versuche zeigten, wird jene Ausbeute von der grösseren oder geringeren Reinheit des gebrauchten salzsauren *o*-Toluidins in hohem Grade beeinflusst.

Wendet man ein Toluidinsalz an, dem noch etwas Salzsäure anhängt, so entstehen höher siedende, wohl ohne Zweifel isobutylierte Basen (sekundäre Amine). Die Reindarstellung desamins vom Siedepunkt 243° macht dann viele Umstände; sie kann auch bei Einschaltung der sonst vortrefflich fördernden Salzsäureverbindung desamins nur mühsam erreicht werden.

Bei der Benutzung von salzsaurem *o*-Toluidin ohne anhängende freie Säure wird solchen Schwierigkeiten vorgebeugt.

Das Vorkommen von freiem Toluidin im salzsauren Salz ist dagegen nicht bloss unschädlich, sondern von Nutzen, weil, wie die Erfahrung bewiesen hat, der Druck in den Versuchsröhren dadurch abnimmt und deren Bruch weniger zu befürchten ist.

Was das Mischungsverhältniss der Ingredienzien betrifft, so hat sich als vortheilhaft herausgestellt, den Isobutylalkohol in etwas grösserer Menge anzuwenden, als seinem molekularen Verhältniss zum salzsauren Toluidin entspricht. Auf 100 Theile dieses Salzes nahm ich 65 Theile Isobutylalkohol, während die Theorie 51 Theile verlangt.

Das Gemenge der salzsauren Base mit Isobutylalkohol wurde im Ganzen 20—22 Stunden erhitzt, die ersten 10 Stunden nicht über 200° , dann die übrige Zeit auf 280 — 300° .

Gegen 200° stellt sich nämlich ein ganz bedeutender Druck ein, welcher aber nach einigen Stunden gressentheils wieder verschwindet, so dass man die Temperatur unbesorgt weiter erhöhen kann, wogegen die Röhren, wenn ohne Weiteres auf 280° oder 300° erhitzt wird, sehr oft platzen.

Der Röhreninhalt bestand aus einer weisslichen krystallinischen Masse mit stellenweise eingemischten, sehr langen, central gruppirten, seiden- bis perlmutterglänzenden Nadeln. Eine Flüssigkeit war in den Röhren nicht oder doch nur in geringem Betrage zu erkennen. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich Druck und entwich auch hier brennbares Gas.

Behufs Reingewinnung der isobutylierten Base verfährt man zweckmässig wie folgt:

Das Reaktionsprodukt wird mit schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, die erhaltene Lösung von einigen rückständigen Oeltropfen

im Warmwassertrichter filtrirt und mit Natronlauge übersättigt, dann das hierbei abgeschiedene Oel mit Aether ausgeschüttelt und nach Verjagung desselben destillirt. Das Sieden erstreckt sich von 190° bis 270°. Bis 220° destillirt in der Hauptsache unverändertes Toluidin über. Von 220—230° ist die Menge des Destillats nicht bedeutend; sehr viel Oel siedet von 230—250°; oberhalb 250° geht noch, obschon in nur geringem Betrage, eine braune, dicke, ölige Substanz über.

Zur Reingewinnung der isobutylirten Base eignet sich nur die Fraktion von 230—250°, welche grossentheils zwischen 230—245° destillirt. Die völlige Reinigung der Base ist allerdings auf dem Wege einer weitem abgestuften Destillation nicht zu erreichen, aber sie gelingt unschwer, wenn man ein passendes Salz, am Besten das salzsaure Salz, als Durchgangsverbindung einschaltet.

Ich verfare an Hand mehrfacher Erfahrung, wie folgt:

Die Base vom Siedepunkt 230—250° wird mit dem fünffachen Gewicht Wasser und nur wenig überschüssiger Salzsäure erwärmt; man filtrirt die erhaltene Lösung von einem allfälligen öligen Rückstand, setzt dann zum Filtrat in grossem Ueberschusse concentrirte Salzsäure. Das Filtrat gesteht fast sofort zu einer nadelig krystallinischen Masse. Die Krystalle werden auf dem Saugfilter von aller anhängenden braunen Mutterlauge befreit, sofort abgepresst, hierauf in möglichst wenig kochendem Wasser (in etwa vier Theilen) gelöst, abermals durch concentrirte Salzsäure ausgefällt, neuerdings abgepresst, und so kommt dieses Verfahren zur Wiederholung, bis es ein ganz weisses Salz geliefert hat. Das Salz wird in heisser wässriger Lösung durch Lauge zersetzt, hierauf die Base mittelst Aether gesondert und schliesslich destillirt. Sie geht bei 243° über.

Die Ausbeute an reinem, durchaus constant siedendem Isobutyl-*o*-amidotoluol betrug etwa 55 pCt. der theoretischen Menge. Verhältnissmässig grösser, gegen 80 pCt., war der Betrag an rohem, nämlich von 230—250° kochendem Amin.

A. W. Hofmann¹⁾ hat nun gezeigt, dass das Phenyläthylamin schon in Folge sehr geringer Einmischungen, welche auf die elementare Zusammensetzung so gut wie keinen Einfluss ausüben, doch ganz unregelmässig sieden kann. Nicht anders verhält sich das Phenamylamin.

Daher war von Interesse zu ermitteln, ob nicht auch das von 230—250° destillirende Isobutyl-*o*-amidotoluol, trotz dieses grossen Siedepunktintervalls, doch eine nahezu reine Verbindung sei.

Die Elementaranalyse hat diese Annahme bestätigt.

Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden 81.65 pCt. und 10.10 pCt., berechnet s. a. a. O.

¹⁾ Diese Berichte VII, 528.

Die Schmelzpunkte der einerseits mit roher, anderseits mit ganz reiner Base dargestellten Acetyl- und Benzoylverbindung stimmen ebenfalls völlig überein.

Isobutyl-*o*-benzoylamidotoluol, $C_4H_9 \cdot C_7H_6 \cdot NH \cdot C_7H_5O$.

Benzoylchlorid und Isobutyl-*o*-amidotoluol reagiren leicht unter Salzsäureentwicklung und bedeutender Erwärmung. Die Wechselwirkung wurde auf dem Wasserbade zu Ende geführt.

Das schon in der Wärme krystallinisch erstarrte Reaktionsprodukt habe ich vom überschüssigen Chlorid durch Sodalösung befreit, dann aus kochendem Alkohol unter Zugabe von etwas heissem Wasser umkrystallisirt und hierbei in kleinen weissen Nadeln erhalten, welche constant bei 168° schmolzen.

Ihre Analyse brachte das erwartete Resultat:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.90	80.84 pCt.
Wasserstoff	7.87	7.87 »

Die benzoylirte Isobutylbase löst sich in kaltem Wasser nicht, in kochendem nur sehr wenig auf, auch von kaltem Weingeist wird sie schwer, aber von heissem leicht gelöst.

Acetylverbindung, $C_4H_9 \cdot C_7H_6 \cdot NH \cdot C_2H_3O$.

Isobutyl-*o*-amidotoluol und Chloracetyl wirken unter bedeutender Erhitzung auf einander ein; zuletzt wurde auf dem Wasserbade erwärmt.

Das mit Wasser abgewaschene krystallinische Reaktionsprodukt, offenbar die Acetylverbindung, schoss aus verdünntem warmem Weingeist in weissgrauen, glänzenden Blättern an, welche durch Umkrystallisiren entfärbt wurden und den constanten Schmelzpunkt 162° zeigten.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	76.10	75.96 pCt.
Wasserstoff	9.27	9.31 »

Die Acetylverbindung löst sich selbst in heissem Wasser nur schwer, dagegen in Alkohol leicht auf.

Das Isobutyl-*o*-amidotoluol bildet mit Säuren gut charakterisirte Verbindungen.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{17}N \cdot HCl$.

Wird eine Lösung der isobutylirten Base in salzsäurehaltigem, warmem Wasser erkalten gelassen, so schießt das obige Salz in langen, dünnen, central gruppirten Nadeln an. Die Krystalle sind in reinem kaltem Wasser spärlich, in heissem leicht löslich.

Ganz unverhältnissmässig weniger als in Wasser löst sich die Verbindung in Salzsäure, und kann sie aus der erstern Lösung durch einen grossen Ueberschuss an concentrirter Salzsäure so gut wie vollständig gefällt werden. Mässiger Säureüberschuss begünstigt die Krystallisation in hohem Grade.

Die wässrige Lösung des Salzsauresalzes zersetzt sich schon beim anhaltenden Kochen (Wasserdampf eingeleitet) unter Verlust von Amin, das langsam abdestillirt.

Bei 110° im Trockenschrank färbte sich das Salz braun.

Chlorbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	17.79	17.80 pCt.

Bromwasserstoffsäures Salz, $C_{11}H_{17}N \cdot HBr$.

Das Isobutyl-*o*-amidotoluol erstarrt durch überschüssige concentrirte Bromwasserstoffsäure zu einer weissen, anscheinend krystallinischen Masse, welche, wenn mehr Wasser zugesetzt und erwärmt wird, sich löst und beim Erkalten nur sehr allmählich in langen Nadeln auskrystallisirt.

Die Bromwasserstoffverbindung ist wie in warmem, so auch in kaltem Wasser leicht löslich, wenig löslich in concentrirter Bromwasserstoffsäure.

Brombestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Brom	32.78	32.65 pCt.

Schwefelsaures Salz, $(C_{11}H_{17}N)_2 \cdot H_2SO_4$.

Diese Verbindung scheidet sich aus der heiss bereiteten Lösung des isobutylirten Toluidins in schwefelsäurehaltigem Wasser erst nach langem Stehen in weissen Nadeln aus. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in heissem mässig löslich.

Bei anhaltendem Kochen mit reinem Wasser wird auch das schwefelsaure Salz langsam, unter Austritt von Base, zersetzt.

Schwefelsäuregehalt des im Exsiccator getrockneten Präparates:

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	23.11	23.20 pCt.

Oxalsaures Salz, $(C_{11}H_{17}N)_2 \cdot H_2C_2O_4$.

Da obiges Salz in überschüssiger Oxalsäure sehr leicht löslich ist und nur schwierig oder auch gar nicht krystallisirt, so hat man bei seiner Darstellung einen erheblichen Säureüberschuss sorgfältig zu vermeiden.

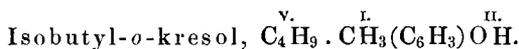
Die Oxalsäureverbindung krystallisirt aus warmem Wasser in silberglänzenden Nadeln. Sie ist in kaltem Wasser mässig, in heissem Wasser, auch in Alkohol und Aether leicht löslich.

Schon bei 100° bräunt und zersetzt sich das Salz, wesshalb schwefelsäuretrockenes Präparat untersucht wurde.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	69.23	69.19 pCt.
Wasserstoff	8.65	8.79 »

Behufs weiterer Charakterisirung meines Isobutyl-*o*-amidotoluols habe ich das ihm entsprechende Kresol, sowie den entsprechenden Jodkohlenwasserstoff dargestellt.



Dieses Kresol wurde aus der Amidobase wie üblich dargestellt.

Ich setzte zu der auf 0° abgekühlten Lösung des Amins in verdünnter Salzsäure langsam und unter Umschütteln Natriumnitrit in berechneter Menge und in gleichfalls gut gekühlter Lösung.

Die sofort gelb gewordene Mischung wurde zunächst einige Zeit im Eisschrank sich selbst überlassen (erfahrungsgemäss vortheilhaft wegen verminderter Harzbildung), dann am Rückflusskühler erwärmt, wobei sie sich intensiver gelb, schliesslich braun färbte. Der Stickstoff entwich nur langsam, erst nach längerem Kochen in grösserer Menge, und kam dann ein aufschwimmendes braunrothes Oel zum Vorschein. Dasselbe ging mit Wasserdampf leicht und nur noch wenig gefärbt über, wurde hierauf für sich destillirt, wobei es von $235\text{--}237^{\circ}$ siedete.

Die Elementaranalyse bestätigte, dass ein isobutyliertes Kresol erhalten worden war.

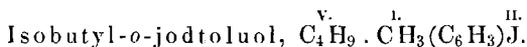
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.49	80.38 pCt.
Wasserstoff	9.76	9.88 »

Das Isobutyl-*o*-kresol ist eine gelbliche, dicke, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft braun färbt und im Eisschrank auch nach längerem Stehen nicht erstarrte. Von Wasser wird dieses Kresol nur spurweise, aber von Weingeist, Aether, sowie selbst von verdünnter Natronlauge leicht gelöst.

Die Ausbeute an reinem, isobutylirtem Kresol betrug, wenn vorsichtig operirt worden war, reichlich 65 pCt. vom Gewicht des angewandten Isobutyl-*o*-amidotoluols.

Es hätte Interesse gehabt festzustellen, ob nicht bei passender Oxydation des Isobutyl-*o*-methylanisols eine methoxyirte Phtalsäure entsteht und so ein Rückschluss auf die nähere Constitution des isobutylirten *o*-Amidotoluols möglich wird.

Doch bot die Methylierung des isobutylirten Kresols, unter Benutzung von Aetzkali und Jodmethyl, unerwartete Schwierigkeiten. Wohl erhielt ich einen Körper, der kaum etwas anderes als das erwartete Anisol gewesen sein kann, aber in nur so geringer Menge, dass auf seine nähere Untersuchung verzichtet werden musste.



Wird zu dem aus der isobutylirten Base wie üblich dargestellten und in eisgekühlter Lösung enthaltenen Diazochlorid überschüssige Jodwasserstoffsäure gesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich gelb, auch entweicht sofort Stickstoff und erscheint ein schweres braunes Oel. Die Reaktion vollzieht sich offenbar zum grossen Theil schon in der Kälte; sie wurde schliesslich, nach einigen Stunden, durch Erhitzen unter Rückfluss vollständig gemacht.

Das auf dem Boden des Versuchskolbens angesammelte schwere Oel war nicht frei von Jod; ich habe es daher mit fein vertheiltem metallischem Kupfer, dann, um allenfalls entstandenes Kresol zu beseitigen, mit Kalilauge geschüttelt und schliesslich mit Wasserdampf behandelt. Der Dampf nahm, und zwar leicht, ein noch gelb gefärbtes Oel mit sich, welches aber bei nochmaliger Destillation farblos überging. Ueber Eis gestellt, erstarrte das Oel zu einer weissen, nur an der Oberfläche gelblichen, durch und durch nadelig krystallinischen Masse. Versuche, diesen Körper aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallisirt zu erhalten, führten nicht zum Ziel, immer schied sich nur Oel aus.

Am besten gelingt die Reinigung der krystallinischen Masse durch vorsichtiges Auswaschen mit Weingeist auf einem Filter; es hinterbleiben lange weisse Nadeln. Schmelzpunkt ungefähr 34–35°.

Derartige Präparat enthielt die dem Jodisobutyltoluol entsprechende Menge Jod.

	Berechnet	Gefunden
Jod	46.35	46.05 pCt.

Das Isobutyl-*o*-jodtoluol ist in reinem Zustande durchaus farblos, am Lichte färbt es sich allmählich braun, will dann selbst beim starken Abkühlen nicht mehr erstarren. Siedepunkt der Jodverbindung 264°

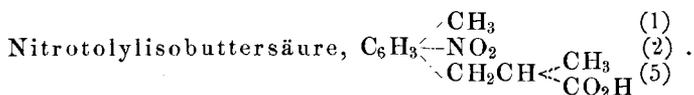
bis 265°. Dieselbe wird von Alkohol, Aether und Chloroform leicht gelöst.

Ausbeute an reinem Isobutyl-*o*-jodtoluol circa 50 pCt. der theoretischen Menge.

Da *p*-Jodtoluol, *p*-Jodpropyl- und *p*-Jodisopropylbenzol bei der Oxydation mit Chromsäure, ferner das *p*-Jodisobutylbenzol bei derjenigen mit Salpetersäure in *p*-Jodbenzoësäure übergehen, so war anzunehmen, dass das Jodisobutyltoluol unter ähnlichen Umständen eine gejodete Benzoldicarbonsäure liefern würde. Aus dieser Säure konnte dann möglicher Weise durch Erhitzen mit Aetzkalkalien eine der bekannten Oxybenzoldicarbonsäuren erhalten werden.

Die Oxydation meines Jodkohlenwasserstoffs in Eisessiglösung mit der theoretisch erforderten Chromsäuremenge führte aber nicht zum Ziel; theils trat unter Freiwerden von Jod totale Zerstörung ein, theils entstanden unerquickliche harzige Substanzen. — Kein günstigeres Ergebniss hatten Versuche, bei denen die Chromsäure nur nach und nach zur Lösung der Jodverbindung gesetzt wurde.

Um Vieles glatter als durch Chromsäure, obschon keineswegs in der erwarteten Weise, wurde das Jodisobutyltoluol bei erhöhter Temperatur durch verdünnte Salpetersäure oxydirt. Ich erhielt nur jodfreie Produkte, nämlich eine Verbindung von der Zusammensetzung einer Nitrotolylbuttersäure und ausserdem, obwohl nicht völlig rein, einen wie eine Nitrotolylpropionsäure zusammengesetzten Körper. Berücksichtigt man das Ausgangsmaterial, dann die Bildung der zweiten Verbindung $C_{10}H_{11}NO_4$ aus der ersten $C_{11}H_{13}NO_4$, so wird in der That ungemein wahrscheinlich, dass jene eine nitrotolylirte Propionsäure, diese eine ebensolche Jodbuttersäure sein möchte.



Salpetersäure vom Volumgewicht 1.12 wirkt auf das Jodisobutyltoluol bei 150° kaum ein. Kein Druck.

Daher wurde nun 4 Stunden auf 180° erhitzt. Das Versuchsrohr enthielt, ausser einer gelben Flüssigkeit, eine dunkelbraune, harzige, stellenweise mit weissen Nadeln bedeckte Masse. Auch waren einzelne Jodblättchen zu erkennen. — Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich nur geringer Druck und trat ein an Thymol erinnernder Geruch auf.

Die von der Harzmasse getrennten Krystalle besaßen den constanten Schmelzpunkt 139°; von heissem Wasser wurden sie leicht gelöst.

Obiges Harzprodukt löste sich nicht in Wasser, auch nicht in Lauge und hatte überhaupt nicht den Charakter einer Säure.

Nunmehr wurde die gesammte Reaktionsmasse höher, während 6 Stunden auf 200° erhitzt. Das Harz verschwand beinahe vollständig, an seine Stelle traten viele weisse Nadeln sowie Jodkrystalle, welche die Wandungen des Versuchsrohres dicht überkleideten.

Um die nadelige Substanz rein zu erhalten, habe ich das Reaktionsprodukt abfiltrirt, oberflächlich ausgewaschen, dann mit Wasser ausgekocht und den klaren Auszug auf dem Wasserbade eingedampft. Da sich die geringe Menge von gelöstem Jod hierbei verflüchtigte, hinterblieb eine weisse und zwar deutlich krystallinische Verbindung. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in weissen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt constant 139°. Also war offenbar dieselbe Säure wie bei 180° entstanden.

Das Analysenergebniss spricht für eine Nitrotolylbuttersäure, $C_7H_6NO_2 \cdot C_3H_6 \cdot CO_2H$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	59.19	59.36	59.32 pCt.
Wasserstoff	5.83	6.36	6.28 »

Die neue Säure sublimirt leicht zu feinen weissen Nadeln. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem unter vorherigem Schmelzen leicht löslich; von kaltem Petroläther wird sie kaum, von Alkohol und Aether leicht gelöst.

Silbersalz, $C_7H_6NO_2 \cdot C_3H_6 \cdot CO_2Ag$.

Die Nitrotolylisobuttersäure wurde in schwach ammoniakalischem Wasser gelöst und vom Ammoniaküberschuss durch Erwärmen sowie Stehenlassen über Schwefelsäure befreit. Auf Zusatz von Silberlösung entstand ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löste und beim Erkalten in farblosen Blättern auskrystallisirte.

Silberbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Silber	32.72	32.56 pCt.

Das Silbersalz löst sich spärlich in kaltem, reichlich in heissem Wasser auf. Es ist wenig beständig, nimmt, bei 100° getrocknet, schon eine braune Färbung an.

Versuche, um aus dem Jodisobutyltoluol eine Nitroptalsäure, also Säure von bekannter Constitution darzustellen, haben nicht zum Ziele geführt.

Der Jodkohlenwasserstoff wurde mit überschüssiger Salpetersäure vom Volumgewicht 1.25 10 Stunden auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen

des Versuchsrohres entwichen Ströme von Kohlendioxyd. Das Rohr enthielt, ausser Salpetersäure und Spuren von harziger Substanz, ein schmutzig weisses, scheinbar amorphes Pulver. Letzteres habe ich abfiltrirt, ausgewaschen, dann aus heissem Wasser umkrystallisirt und hierbei in kleinen, dicken, weissen Nadeln erhalten. Die Nadeln schmolzen verzögert, bei 130—136°, und war ein genauer Schmelzpunkt auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht zu erreichen.

Von den kaustischen Alkalien und von ihren Carbonaten wurde diese Verbindung, offenbar eine Säure, leicht aufgenommen.

Sie schmilzt nicht, wie die Nitrotolylisobuttersäure, in kochendem Wasser, ist auch nicht so leicht löslich.

Ihre Analyse stimmte annähernd auf eine Nitrotolylpropionsäure: $C_7H_6NO_2 \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	57.41	56.91 pCt.
Wasserstoff	5.27	5.49 »

Unter den hier geschilderten Umständen war die Wahrscheinlichkeit, durch ein weiteres, einlässliches Studium der Oxydationsprodukte des Jodisobutyltoluols Aufschluss auch über die nähere Constitution der Muttersubstanz, des Isobutyl-*o*-amidotoluols, zu erhalten, nicht gerade gross.

Ueberdies kam in Betracht, dass das Jod des Jodkohlenwasserstoffs bei dessen Uebergang in Nitrosäure wohl sehr wahrscheinlich einfach durch die Nitrogruppe verdrängt und ersetzt wird, dass aber hierfür ein ganz zweifelloser Beweis doch nicht vorliegt.

Auch hatte inzwischen eine in anderer Richtung vorgenommene Untersuchung den gewünschten Aufschluss über die Natur des neuen Isobutylamidotoluols gebracht, weshalb ich jetzt auf das weitere Studium der Oxydationsverhältnisse des Jodisobutyltoluols Verzicht leistete.

Bei den soeben erwähnten Versuchen handelte es sich zunächst darum, das Isobutyl-*o*-amidotoluol in ein Isobutyltoluol überzuführen, um hierauf aus diesem durch Oxydation die eine der drei Benzoldicarbonsäuren, also eine Substanz von wohlbekannter Constitution zu erhalten.

Wäre diese Säure die Terephtalsäure oder aber die Orthophtalsäure gewesen, so hätte auch die Frage um die relative Stellung des Isobutyls im Molekül des neuen Isobutyl-*o*-amidotoluols ohne weiteres ihre Erledigung gefunden, nicht so aber bei der allfälligen Bildung von Isophtalsäure.

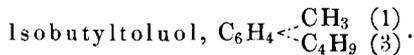
In diesem Falle wurde zur weiteren Aufgabe, aus dem isobutylirten *o*-Toluidin nach einander, wenn immer möglich, ein Isobutyl-

o-tolunitril, eine Isobutyl-*o*-toluylsäure und schliesslich eine Benzoltricarbonsäure darzustellen.

Berücksichtigt man nämlich, dass aus den vier theoretisch möglichen Isobutyl-*o*-toluylsäuren nur zwei Benzoltricarbonsäuren, die Hemimellithsäure und Trimellithsäure, entstehen können, ferner, dass zudem im gerade angenommenen Falle nur die Bildung von Isophthalsäure in Betracht kommt, so sind, wenn die Darstellung sowohl dieser Tricarbonsäuren als einer der beiden aus der Isobutylamidobase glücken sollte, auch alle Daten gegeben, um die nähere Constitution des Amins im schwierigeren Falle zu ermitteln.

Uebersicht der Möglichkeiten:

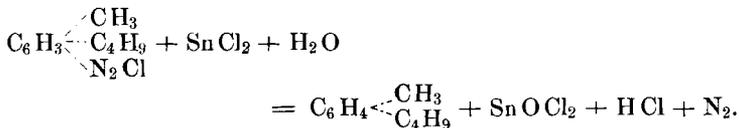
- 1) 4-Isobutyl-2-amidotoluol ($\text{CH}_3 : \text{C}_4\text{H}_9 : \text{NH}_2 = 1 : 4 : 2$) kann Terephtalsäure (1 : 4),
- 2) 6-Isobutyl-2-amidotoluol ($\text{CH}_3 : \text{C}_4\text{H}_9 : \text{NH}_2 = 1 : 6 : 2$) Phtalsäure (1 : 2) liefern, und wäre dadurch in jedem der Fälle die Stellung des Isobutyls im Molekül genau bestimmt.
- 3) 3-Isobutyl-2-amidotoluol ($\text{CH}_3 : \text{C}_4\text{H}_9 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 2$) giebt Isophthalsäure (1 : 3) und Hemimellithsäure (1 : 2 : 3).
- 4) 5-Isobutyl-2-amidotoluol ($\text{CH}_3 : \text{C}_4\text{H}_9 : \text{NH}_2 = 1 : 5 : 2$) liefert Isophthalsäure (1 : 3) und Trimellithsäure (1 : 2 : 5).



Der Versuch, diesen Kohlenwasserstoff aus dem Isobutyl-*o*-amidotoluol in der üblichen Weise unter Anwendung von salpetrigsaurem Aethyl darzustellen, hatte nur geringen Erfolg. Massenhafte Harzbildung war nicht zu vermeiden; auch bot die Reinigung des spärlich entstandenen, stark verunreinigten Kohlenwasserstoffs grosse Schwierigkeiten.

Auf den Rath des Hrn. Prof. Merz, habe ich auf das Diazochlorid aus meiner Base statt des Weingeistes Zinnsalz einwirken lassen.

Ich erwartete die folgende Reaction:



Im Einzelnen verfuhr ich wie folgt:

Das Isobutyl-*o*-amidotoluol wurde nach üblichem Verfahren in sein Diazochlorid übergeführt, hierauf dessen verdünnte Lösung bis zum Gefrieren abgekühlt und in einem geräumigen Kolben mit überschüssigem Zinnsalz versetzt. Bald fand unter Schäumen Gasentwick-

lung sowie das Schmelzen des Eises statt. Später habe ich die Masse unter Rückfluss erwärmt, wobei wieder lebhaft Gasentwicklung eintrat, bis endlich nach zwei Stunden alle Reaction vorüber war.

Der Versuchskolben enthielt ein gelbes, aufschwimmendes, aromatisch riechendes Oel. Dasselbe wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei es leicht und nur noch schwach gelblich gefärbt überging. Durch erneute Destillation erhielt ich es als ein farbloses, stark lichtbrechendes, constant bei 185° siedendes Liquidum.

Die Analyse der Verbindung bestätigte, dass ein Isobutyltoluol entstanden war.

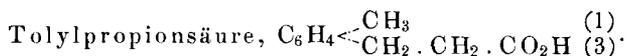
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	89.19	89.14 pCt.
Wasserstoff	10.81	10.83 »

Ausbeute an Isobutyltoluol etwa 60 pCt. vom Gewichte des angewandten isobutylirten Amidotoluols.¹⁾

Die Eigenschaften des hier besprochenen Kohlenwasserstoffs erinnern durchaus an diejenigen des *m*-Isobutyltoluols, welches Kelbe²⁾ aus Harzessenz abgeschieden hat und als eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit beschreibt, die bei 186—188° siedet. Durch Oxydation dieser Verbindung mit Chromsäure bekam Kelbe Isophtalsäure.

In der That entstand bei der Oxydation auch meines Kohlenwasserstoffs, und zwar mit verdünnter Salpetersäure, schliesslich Isophtalsäure, aber vorher noch eine Säure von der Zusammensetzung der Tolypropionsäure, während Kelbe unter ähnlichen Umständen eine Säure von der Zusammensetzung der Tolyisobuttersäure erhalten hat.

Berücksichtigt man einmal die Constitution des *m*-Isobutyltoluols, als Ausgangsmaterial, und ferner, dass meine Monocarboxylsäure wohl nur aus der zuvorgebildeten Kelbe'schen Monocarboxylsäure entstanden sein kann, so folgt nothwendigerweise, dass jene Säure die *m*-Tolypropionsäure, und diese dagegen die *m*-Tolyisobuttersäure sein muss.



Das Isobutyltoluol wurde mit überschüssiger Salpetersäure vom Volumgewicht 1.15 fünf Stunden auf 180° erhitzt. Im Versuchsrohre

¹⁾ Wie aus dem Isobutylamidotoluol, unter intermediärer Bereitung des Diazochlorids und Reduktion desselben mit Zinnsalz, das Isobutyltoluol, sind aus Anilin, *p*- und *o*-Toluidin, *m*-Xylidin, α -Naphtylamin und Benzidin, die diesen Basen zu Grunde gelegenen Kohlenwasserstoffe dargestellt worden und zwar mehrentheils mit sehr guter Ausbeute. Das Verhalten der Diazochloride zu noch anderen Reduktionsmitteln als Zinnsalz wird untersucht.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1240.

fand sich ein nadelig-krystallinischer Körper. Druck beim Oeffnen des Rohres nicht bedeutend. Der krystallinische Körper wurde abfiltrirt und dann durch Umkrystallisiren aus vielem kochendem Wasser gereinigt. Schmelzpunkt constant 125° .

Das Analysenergebniss stimmte auf eine Tolypropionsäure.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	73.17	72.98 pCt.
Wasserstoff	7.31	7.61 »

Die *m*-Tolypropionsäure krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln, sublimirt leicht zu federartig gruppirten, nadeligen Bildungen; ihr Dampf riecht unangenehm, durchdringend und reizt in hohem Grade zum Husten.

In kaltem Wasser ist die Säure kaum, in heissem nur schwer löslich, aber leicht löslich in Weingeist und Aether.

Silbersalz, $C_7H_7 \cdot C_2H_4 \cdot CO_2Ag$.

Wird zur warmen Lösung des Ammoniumsalses der *m*-Tolypropionsäure (dargestellt durch Aufnahme der Säure in ammoniakalischem Wasser und Beseitigung des überschüssigen Ammoniaks) Silbersolution gesetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein weisses, sehr deutlich krystallinisches Silbersalz aus.

Silberbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Silber	39.85	39.35 39.84 pCt.

Das tolypropionsaure Silber ist in kaltem Wasser schwer, in heissem reichlich löslich und kann daher leicht umkrystallisirt werden.

Isophthalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

Oberhalb 200° wirkte verdünnte Salpetersäure auf die *m*-Tolypropionsäure weiter ein. Statt dieser wird übrigens zweckmässig Isobutyltoluol genommen. Am besten erhitzt man die Mischung ungefähr 12 Stunden auf 200° . Druck im Versuchsrohr bedeutend. Dasselbe enthielt in reichlicher Menge ein gelb gefärbtes krystallinisches Pulver, welches von sehr viel kochendem Wasser aufgenommen wurde, daraus in schwach gelblichen, aber bei wiederholter Krystallisation in farblosen feinen Nadeln anschoss. Die erhaltene Säure schmolz erst oberhalb 300° , und war auch in heissem Wasser sehr wenig löslich, aber reichlich löslich in Weingeist.

Die Analyse bestätigte, dass Isophthalsäure vorlag.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	57.83	57.79 pCt.
Wasserstoff	3.62	3.70 »

Da aber Isophtalsäure entstanden war, so hatte man, nach früher Gesagtem, um über die Constitution der Isobutylbase in's Klare zu kommen, nun ihre Ueberführung in eine Benzoltricarbonsäure anzustreben.

Zunächst handelte es sich um den Austausch des Amids der Isobutylbase gegen Carboxyl und ist dieser Austausch sowohl nach dem Verfahren von Merz und Gasiorowski, als auch nach dem ältern Verfahren von Weith versucht worden.

Bei dem ersten Verfahren werden von der Amidobase aus dargestellt: ihr Formylderivat, daraus das Nitril, dann die Säure.

Nach dem zweiten Verfahren folgen auf einander: der disubstituirte Thioharnstoff, das Senföl, Nitril und wieder die Säure.

Verfahren A.

Isobutyl-*o*-formotoluid, $C_4H_9 \cdot \overset{v.}{CH_3}(\overset{i.}{C_6H_3})\overset{ii.}{NH} \cdot CHO$.

Behufs Darstellung der Formylverbindung wurden gleiche Theile Isobutyl-*o*-amidotoluol und conc. Ameisensäure 10 Stunden lang am Rückflusskühler gelinde sieden gelassen. Hierauf habe ich die Reaktionsmasse im Oelbade bis 250° erhitzt, um nämlich die überschüssige Säure und allenfalls noch unveränderte Base zu entfernen. Der Rückstand bildete eine braune, syrupdicke Flüssigkeit, welche im Eiskasten erst nach einigen Tagen fest zu werden begann.

Die erstarrte Masse wurde abgewaschen, wiederholt zwischen Filtrirpapier abgepresst und nun vollständig getrocknet. Ihre Tendenz, aus Lösungen zu krystallisiren, ist nicht gross, aber aus der Lösung in verdünnter Ameisensäure erhielt ich doch schöne, farblose Tafeln mit dem constanten Schmelzpunkt 105—106°.

Die Elementaranalyse bestätigte, dass die erwartete Formylverbindung entstanden war.

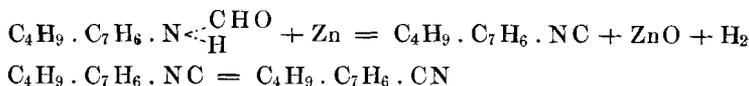
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.39	75.28 pCt.
Wasserstoff	8.90	8.94 »

Das isobutylirte *o*-Formotoluid ist in kaltem Wasser kaum, auch in heissem nicht gerade leicht löslich, und beim Erkalten scheidet es sich als Oel aus; von Alkohol und Aether wird es leicht gelöst.

Behufs Ueberführung des Isobutyl-*o*-formotoluids in das

Isobutyl-*o*-tolunitril, $C_4H_9 \cdot \overset{v.}{CH_3}(\overset{i.}{C_6H_3})\overset{ii.}{CN}$,

wobei die folgenden Reaktionsphasen:



zu gewärtigen waren, habe ich die obige Formylverbindung mit sehr stark überschüssigem Zinkstaub vermischt, das Gemenge in eine am hintern Ende zugeschmolzene Glasröhre gebracht, Zinkstaub vorgelegt, alsdann zuerst diesen Zinkstaub und hierauf, von vorne nach hinten fortschreitend, das Gemenge erhitzt. Bald machten sich weisse Dämpfe und der Geruch nach Pseudocyanür bemerkbar; später destillirte in reichlicher Menge ein gelbes, süsslich aromatisch riechendes Oel über.

Das Destillat, in der Hauptsache Nitril mit regenerirtem isobutylirtem Toluidin, siedete von ca. 245—251°.

Auch unter anscheinend ganz denselben Umständen schwankten die Ausbeuten an derartigem Destillat bei den verschiedenen Versuchen doch recht erheblich; sie betruhen 60 und 50 pCt. vom Gewicht der angewandten Formylverbindung, aber mitunter noch viel weniger.

Die relativ besten Resultate erhielt ich beim Operiren im kleinen Maassstabe, so mit 5 oder 10 g der Formylverbindung.

Ganz ähnlicher Art waren ferner die Ergebnisse, als ich mein isobutylirtes Formotoluid mit überschüssigem Zinkstaub in einem Fractionirkolben bei Luftausschluss durch Wasserstoff ca. $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter Rückfluss kochen liess und nunmehr, da aller Pseudocyanürgeruch verschwunden war, das rohe Nitril abdestillirte.

Die Trennung des Nitrils von der beigemischten Base und seine Reindarstellung bot nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Sie gelang am besten, als ich das rohe Nitril mit sehr verdünnter Salzsäure, unter Vermeidung eines Ueberschusses, tüchtig schüttelte, mittelst Aether sonderte und eventuell, wenn es noch keinen gleichmässigen Siedepunkt zeigte, abermals der obigen Behandlung unterzog.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	83.24	82.99 pCt.
Wasserstoff	8.67	8.94 »

Das Isobutyl-*o*-tolunitril siedet bei 248—249°; in der Vorlage erstarrt es sehr rasch zu einer weissen, krystallinischen Masse. Aus warmem Petroläther krystallisirt das Nitril in langen weissen Nadeln, welche bei 59—60° schmelzen, übrigens, wie auch die destillirte Verbindung, an der Luft sich verändern und nach kurzer Zeit braunroth bis braun geworden sind.

Das Nitril ist in Wasser ganz unlöslich, auch in heissem Petroläther nur spärlich löslich; dagegen löst es sich leicht in Alkohol und in gewöhnlichem Aether.

Trotz seines hoch gelegenen Siedepunktes ist das Isobutyl-*o*-tolunitril schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht unerheblich flüchtig, so in auffallender Weise beim freiwilligen Verdunsten seiner ätherischen Lösung.

Dasselbe besitzt einen starken, süßlich aromatischen Geruch, wirkt übrigens schädlich, aufregend, dann betäubend und ruft heftiges Kopfweh hervor.

Isobutyl-*o*-toluylsäure, $C_4H_9 \cdot \overset{V.}{C}H_3 \cdot \overset{L.}{C}(C_6H_5) \overset{II.}{CO_2}H$.

Die Verseifung des Isobutyl-*o*-tolunitrils erfolgt nur schwierig.

Durch conc. Salzsäure bei 150° war das Nitril nach 5 Stunden scheinbar noch unverändert; nach weiterem dreistündigen Erhitzen auf ca. 170° hatte sich eine feste Substanz, wobei einige Krystallnadeln, gebildet, aber die Ausbeute an der neuen Säure war sehr gering.

Leichter als die Salzsäure, obschon noch keineswegs im wünschenswerthen Betrage, wirkt auf das Nitril conc. alkoholische Kalilauge ein.

Nach fünfständigem Erhitzen auf 160° erhielten die Versuchsröhren zwar noch wenig, dagegen nach fernern 8 Stunden bei derselben Temperatur in reichlicher Menge einen weissen krystallinischen Körper und Ammoniak, aber trotzdem war die Verseifung des Nitrils keineswegs beendet und gelingt ihre vollständige Durchführung überhaupt nur bei sehr anhaltendem, beziehungsweise mehrtägigem Erhitzen auf oben erwähnte Temperatur.

Die Reaktionsmasse aus den Versuchsröhren habe ich, um noch allenfalls unverändertes Nitril zu beseitigen, mit Wasserdampf destillirt; in der Regel blieb etwas weisse, krystallisirte Verbindung — vermuthlich Säureamid — ungelöst; sie wurde abfiltrirt und das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Augenblicklich entstand ein weisser, flockiger, deutlich krystallinischer Niederschlag, den ich gut ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist in weissen Nadeln erhalten habe. Schmelzpunkt constant 140°.

Analysenergebniss wie erwartet:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.00	74.87 pCt.
Wasserstoff	8.33	8.49 »

Die Isobutyl-*o*-toluylsäure ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heissem Wasser etwas löslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether.

Behufs weiterer Charakterisirung der Säure ist ihr

Silbersalz, $C_4H_9 \cdot C_7H_5 \cdot CO_2Ag$,

untersucht worden.

Dieses Salz entsteht als ein weisser, flockiger Niederschlag, wenn man zur Lösung der Ammoniumverbindung Silbernitrat setzt. Der in kaltem Wasser schwer lösliche Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin er sich reichlich löst, in farblosen Blättchen und rein erhalten.

Silbergehalt der bei 100⁰ getrockneten Verbindung:

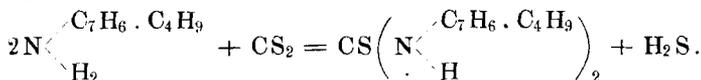
	Berechnet	Gefunden
Silber	36.12	36.08 pCt.

Es hatte ein erhebliches Interesse zu ermitteln, ob sich die obige Isobutyl-*o*-toluylsäure nicht auch nach der Methode von Weith, aromatische Amine in Carbonsäuren überzuführen, darstellen lasse, weil dadurch wenigstens in hohem Grade wahrscheinlich geworden wäre, dass bei dem Uebergang des Isobutyl-*o*-amidotoluols in Carbonsäure eine Verschiebung der Atome im Molekül nicht vorkommt.

Verfahren B.

Di-*o*-toluisobutylthioharnstoff, $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_9)_2$.

Bei der Darstellung dieses Harnstoffs kam folgender Reaktionsvorgang in Betracht:



Werden Isobutyl-*o*-amidotoluol und überschüssiger Schwefelkohlenstoff in weingeistiger Lösung unter Rückfluss erhitzt, so entweicht bald und reichlich Schwefelwasserstoff. Die Lösung begann nach etwa 24 Stunden eine grün gefärbte, körnig krystallinische Masse abzusetzen, deren Menge mehr und mehr zunahm. Nach ca. achttägigem Erhitzen hinterliess eine Probe der weingeistigen Flüssigkeit nur noch wenig Rückstand und war also die Reaktion wenigstens in der Hauptsache vollständig geworden.

Der ausgeschiedene Schwefelharnstoff wurde nun abfiltrirt (Filtrat senföhlhaltig), mit kaltem Alkohol abgewaschen, dann in kochendem Alkohol gelöst, aus dem er in langen, dünnen, seidenartig glänzenden Nadeln anschoss. Die Krystalle schmolzen so und umkrystallisirt bei 184⁰.

Schwefelbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	8.69	8.42 pCt.

Der Di-*o*-toluisobutylthioharnstoff ist in kaltem Weingeist sehr wenig, in heissem spärlich löslich, von Aether wird er leicht gelöst.

Ausbeute an reinem Thioharnstoff 70 pCt. der theoretischen Menge.

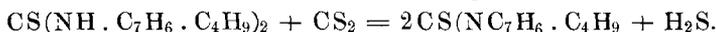
Versuche, die Bildung des Harnstoffs aus Isobutyl-*o*-amidotoluol und Schwefelkohlenstoff durch hinzugenommenes Aetzkali zu beschleunigen, zeigten, dass er in dieser Weise allerdings schnell entsteht, aber die völlige Reinigung macht mehr Umstände, und ist daher das erste Verfahren vorzuziehen.

o-Toluisobutylsenföl, $C_4H_9 \cdot \overset{v.}{CH_3}(\overset{l.}{C_6H_5})\overset{ii.}{NCS}$.

Bemerkenswerther Weise entsteht dieses Senföl bei der Wechselwirkung des Isobutyl-*o*-amidotoluols und Schwefelkohlenstoffs neben dem Di-*o*-tolylisobutylthioharnstoff — allerdings in nur geringer Menge.

Der rohe Schwefelharnstoff roch unverkennbar nach Senföl. Ich habe ihn mit wenig kaltem Alkohol abgewaschen und die Mutterlauge sowie den Waschalkohol abdestillirt, wobei ein braunes Oel zurückblieb. Dasselbe wurde von Wasserdampf mit fortgerissen und erstarrte im Destillat zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche alle Eigenschaften von in anderer, mehr üblicher Weise dargestelltem *o*-Toluisobutylsenföl zeigte, so auch bei 46° schmolz und zweifellos diese Verbindung war.

Das Senföl scheint wenigstens theilweise aus zuvor gebildetem Thioharnstoff durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff zu entstehen und muss wohl folgende Reaktion angenommen werden:



20 g Di-*o*-toluisobutylthioharnstoff, zehn Tage mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff gekocht, lieferten 1.05 g Senföl.

Um das *o*-Toluisobutylsenföl in grösserer Menge zu erhalten, habe ich den Thioharnstoff, nach A. W. Hofmann's Verfahren, mit überschüssiger syrupöser Phosphorsäure vom Volgew. 1.75 rückfliessend erhitzt. Bald fand ein starkes Aufschäumen statt und condensirten sich im Kühler immer zahlreichere Oeltropfen. Nach circa einer halben Stunde schien die Senfölbildung beendet zu sein, wesshalb ich das Erhitzen aussetzte. Der ölige Rückstand erstarrte bald zu einer schmutziggelben Masse aus central gruppirten, langen Nadeln.

Behufs der Reingewinnung des Senföls wurde die Reaktionsmasse mit Wasserdampf behandelt, wobei jenes langsam als ein noch gelbes Liquidum übergang, das schon im Kühlrohr langnadelig krystallisirt erstarrte. Durch abermalige Destillation mit Wasser wurde das Senföl rein weiss erhalten.

Schwefelbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	15.61	15.74 pCt.

Das *o*-Toluisobutylsenföl bildet lange Nadeln, schmilzt bei 46° und siedet unter beginnender Zersetzung von 275—280°. Es ist in Alkohol und Aether leicht, in Petroläther nur wenig löslich.

Die Ausbeute an reinem *o*-Toluisobutylsenföl betrug 30 pCt. vom Gewicht des Schwefelharnstoffs.

Nitril und Säure aus dem *o*-Toluisobutylsenföf.

Das Senföf wurde in einem Fraktionirkolben mit überschüssigem, unmittelbar vorher schwach im Leuchtgasstrom geglühtem Kupferpulver vermengt, alsdann im Oelbad unter Ausschluss der Luft durch Kohlendioxyd auf circa 220° erhitzt. Sehr bald schwärzte sich das Kupfer und trat intensiver Pseudocyanürgeruch auf, der nach mehrstündigem Erhitzen dem aromatischen Nitrilgeruch wich. Als hierauf stärker erhitzt wurde, ging von 247—249° ein helles Oel über, das in der Vorlage zu einer weissen, nadelig krystallisirten Masse erstarrte und nach wiederholter Destillation über metallischem Kupfer durchaus constant bei 248° siedete. Dies ist auch der Siedepunkt des Nitrils aus dem Isobutyl-*o*-formotoluid.

Aus heissem Petroläther krystallisirte die neue Verbindung gleichfalls in weissen Nadeln, welche wiederum ganz so wie jenes Nitril bei 59—60° schmolzen.

Dass eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_4H_9 \cdot C_7H_6 \cdot CN$ entstanden war, bestätigte die Elementaranalyse:

Gefunden: Kohlenstoff 82.99 pCt., Wasserstoff 8.94 pCt., berechnet s. a. a. O.

Durch langstündiges Erhitzen des Nitrils aus Senföf mit concentrirter alkoholischer Lauge auf 160—170° u. s. w. erhielt ich eine mit der früher beschriebenen Isobutyl-*o*-toluylsäure, $C_4H_9 \cdot C_7H_6 \cdot CO_2H$, offenbar identische Substanz. Die beiden Präparate stimmten in den Löslichkeits- sowie Krystallisationsverhältnissen durchaus überein und schmolzen auch, genau gleich, bei 140°.

Hiernach steht fest, dass das Isobutyl-*o*-amidotoluol bei der Verarbeitung auf Säure, ob nach Merz und Gasiorowski oder nach Weith, immer in eine und dieselbe Isobutyltoluylsäure übergeht.

Es war nun zu ermitteln, ob bei der Oxydation der Isobutyl-*o*-toluylsäure Trimellithsäure oder Hemimellithsäure entsteht.

Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird die isobutylirte Säure bei Wasserbadtemperatur und sogar beim lebhaften Kochen nur langsam angegriffen, so dass von dem in berechneter Menge angewandten Permanganat nach fünf Tagen noch ein geringer Rest vorhanden war, welcher durch etwas Weingeist zerstört wurde. Aus dem Filtrat habe ich unter Anwendung im Wesentlichen des Verfahrens, welches Bayer (Ann. Chem. Pharm., Spb. VII, 40) für die Isolirung der Trimellithsäure angiebt, eine Substanz abgeschieden, welche durchaus an diese Säure erinnerte, aber die Ausbeute war gering und reichte zu einlässlicher Untersuchung nicht aus.

Bessere Resultate ergab die Oxydation der Isobutyl-*o*-toluylsäure mit verdünnter Salpetersäure. Ich erhitzte die isobutylirte Säure mit überschüssiger Salpetersäure vom Vg. 1.12 fünf Stunden auf ca. 240°. Das Versuchsrohr enthielt neben der Salpetersäure gelbliche, ölige Tropfen; beim Oeffnen zeigte sich mässiger Druck. Die Salpetersäure wurde auf dem Wasserbade entfernt; es hinterblieb viel Oel. Diesen Rückstand habe ich in etwas Ammoniak aufgenommen, die Lösung über Schwefelsäure abdunsten lassen, wobei in reichlicher Menge concentrisch gruppirte Nadeln anschossen. Die Nadeln wurden in Wasser gelöst, Chlorbaryum zugegeben, das Ganze stark eingengt; nun krystallisirte ein Baryumsalz in kleinen Warzen. Das abgewaschene Salz ist durch Schwefelsäure zerlegt, die ausgeschiedene Säure unter Benutzung von Aether isolirt, dann in wenig warmem Wasser gelöst worden.

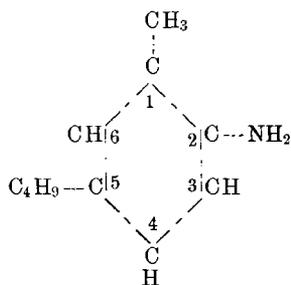
Die über Schwefelsäure abdunstende Lösung setzte Krystallwarzen ab, welche bei 216—217° schmolzen. Rasch erhitzt, destillirte die neue Säure in Oeltropfen, welche aber sehr bald nadelig krystallinisch erstarrten. Schmp. 157—158°.

Die Trimellithsäure soll bei 216—218°, ihr Anhydrid, das beim Erhitzen der Säure entsteht, bei 157—158° schmelzen, auch stimmen meine übrigen Beobachtungen mit den Angaben über die Trimellithsäure überein, so dass ich also ganz sicher diese Säure erhalten habe.

Die Elementaranalyse lieferte die für eine Benzoltricarbonsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$, geforderten Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	51.43	51.39 pCt.
Wasserstoff	2.86	3.16 »

Das Isobutyl-*o*-amidotoluol ist also einerseits in Isophtalsäure, andererseits in Trimellithsäure übergeführt worden, und es kann hiernach (siehe Früheres) nur die folgende *o-m*-Verbindung sein:



Zu dem eben erwähnten Resultate bin ich auch auf einem andern Wege gelangt.

War nämlich im Molekül des Isobutyl-*o*-amidotoluols die Parastellung zum Amid in der That durch Isobutyl besetzt, so konnte beim Erhitzen des Dimethylderivats dieser Base, des Dimethyl-*o*-toluisobutylamins, mit Benzotrithlorid und Chlorzink ein dem Malachitgrün entsprechender Farbstoff, wenigstens nach Maassgabe durch vorhandene zahlreiche Thatsachen, nicht entstehen.

Dimethyl-*o*-toluisobutylamin, $C_4H_9 \cdot \overset{v.}{CH_3} \cdot \overset{l.}{(C_6H_5)} \overset{ll.}{N}(CH_3)_2$.

Diese Verbindung habe ich aus dem *o*-Toluisobutylamin, unter intermediärer Bereitung des Trimethyl-*o*-toluisobutylammoniumjodürs sowie der entsprechenden Ammoniumbase, dargestellt.

o-Toluisobutylamin und Jodmethyl reagiren nicht in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen, und zwar unter Entwicklung von Jodwasserstoff.

Das Gemenge der beiden Körper, welches überschüssiges Jodmethyl enthielt, erstarrte nach mehrstündigem rückfliessendem Kochen zu einer röthlichen, krystallinischen Masse. Die Masse, offenbar das erwartete Ammoniumjodid, wurde durch scharfes Pressen von noch anhängender dunkler Flüssigkeit befreit, in Wasser aufgenommen, mit Silberoxyd digerirt, hierauf das Filtrat vom Jodsilber eingedampft und der Rückstand ohne Weiteres destillirt. Hierbei ging ein aromatisch riechendes, basisches Oel über, welches nach zweimaliger Fraktionirung constant bei $250 - 251^\circ$ siedete.

Die Oelbase bildete mit Chlorwasserstoff ein weisses, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Salz. Durch Platinchlorid entstand in der noch mit Salzsäure versetzten Lösung ein röthlicher, öligler Niederschlag, der abgewaschen wurde und im Exsiccator zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

Sein Platingehalt war gemäss demjenigen nach der Formel:



	Berechnet	Gefunden
Platin	24.81	24.31 pCt.

Ich habe das Dimethyl-*o*-toluisobutylamin mit Benzotrithlorid und Chlorzink erhitzt, aber hierbei nur eine rothbraune Masse und keine Spur von Grünfärbung erhalten, während die Malachitgrünreaktion mit dimethylirtem *o*-Toluidin unter sonst gleichen Umständen in ganz vorzüglicher Weise eintrat.

II. 3-Isobutyl-2-amidotoluol, $C_4H_9 \cdot \overset{iii.}{CH_3} \cdot \overset{l.}{(C_6H_5)} \overset{ll.}{N}H_2$.

Bei der Darstellung dieser Base verfuhr ich zunächst nach den Angaben von Hrn. Erhardt.

o-Toluidin wurde mit seinem gleichen Gewicht Chlorzink und dem halben Gewicht Isobutylalkohol acht Stunden auf 270—280° erhitzt, dann der Röhreninhalt, eine röthlichgelbe, gestreifte Masse, in stark salzsäurehaltigem Wasser gelöst, worauf ich überschüssiges Ammoniak zufügte, das ausgeschiedene Oel mittelst Aether sonderte und der Destillation unterwarf. Die Hauptmenge siedete von 230—260°. Ich habe diese Partie unter fortwährendem Umschütteln in überschüssige, stark verdünnte Schwefelsäure gegossen und hierbei ein weisses, flockiges Sulfat erhalten; dasselbe ging beim anhaltenden Kochen (unter Rückfluss) in Lösung, wurde von einem öligen Rückstand durch ein Doppelfilter getrennt und krystallisirte aus dem erkalteten Filtrat in glänzenden, noch gelblichen Blättchen.

Das Krystallisationsprodukt wurde ausgewaschen, abgepresst, mit Lauge erwärmt, die frei gewordene Base wieder gesondert, abermals in schwefelsaures Salz verwandelt, dieses umkrystallisirt u. s. w., bis ich schliesslich ganz farblose Krystalle erhielt, die sich auch beim anhaltenden Liegen an der Luft nicht mehr gelb färbten.

Aus solchem Sulfat dargestellte Base siedete, wie Erhardt angiebt, bei 243—244°.

Das eben angeführte Verfahren liefert ein ganz reines Präparat, aber auf etwas umständlichem Wege.

Ich habe nun gefunden, dass die Reinigung der rohen, offenbar secundäres Amin mitenthaltenden Base (Siedepunkt 230—260°), auch ohne die Bereitung von schwefelsaurem Salz, einfach durch Destillation mit Wasser gelingt. Zuerst geht mit dem Wasserdampf relativ rasch ein helles Oel über, später folgen sehr langsam gelbe, dickflüssige Tropfen und ist die Vorlage zu wechseln, sobald sich diese zeigen. Das helle Oel wird zweckmässig nochmals so wie oben destillirt; alsdann siedet es innerhalb weniger Grade und man bekommt durch fraktionirte Destillation leicht eine einheitliche, nämlich zwischen 243—244° kochende Verbindung.

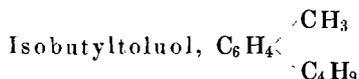
Die Erhardt'sche Base hat hiernach ungefähr denselben Siedepunkt wie das von mir erhaltene Amin (243—244°); sie riecht gleichfalls aromatisch, aber doch in anderer Weise und weniger angenehm; ihr salzsaures und ebenso ihr schwefelsaures Salz krystallisirt in Blättchen, die entsprechenden Salze des isomeren Amins bilden Nadeln; auch ist die Oxalsäureverbindung dieses Amins in Aether reichlich löslich, diejenige der andern Base so gut wie nicht löslich.

Den Schmelzpunkt des Acetyl- und Benzoylderivats der Base von Erhardt habe ich, so wie er, bei 141 und 142° gefunden; erstere Verbindung krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln, letztere in silberglänzenden Blättchen.

Dagegen schmilzt die Acetylverbindung meines Isobutylamidotoluols bei 162°, seine Benzoylverbindung bei 168° und beobachtet man hier

gerade umgekehrt, dass jene Verbindung glänzende weisse Blätter, diese dagegen kleine weisse Nadeln bildet.

Die Constitution der Erhardt'schen Base habe ich auf genau demselben Wege, wie diejenige meines Amins, festzustellen versucht. Daher kam es vor Allem darauf an, den ihr zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff, also ein



zu isoliren und aus diesem die entsprechende Benzoldicarbonsäure darzustellen.

Die Base wurde, unter Anwendung der theoretisch gerade ausreichenden Salzsäuremenge, sonst nach üblichem Verfahren, in das entsprechende Diazochlorid übergeführt und das Diazochlorid in eiskalter Lösung langsam, schliesslich bis zum Ueberschuss mit Zinnsalz versetzt.

Zunächst fand nach jedem Zusatz von Zinnsalz stürmische Gasentwicklung statt; die Flüssigkeit verwandelte sich in einen dicken, weissen Schaum; sie ist später, behufs etwaiger Klärung, ein paar Stunden sich selbst überlassen und dann am Rückflusskühler nach und nach bis zum Sieden erhitzt worden. Wiederum entwich stromweise Stickstoff und erschien jetzt in reichlicher Menge ein aufschwimmendes, gelb gefärbtes Oel.

Das Oel ging mit Wasserdampf farblos und leicht über, wurde dann noch über Phosphorsäureanhydrid rektificirt; es roch aromatisch in der Art des früher besprochenen *m*-Isobutyltoluols und siedete ebenfalls zwischen 184—185°.

Auch lieferte die Analyse des neuen Präparats die erwarteten Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	89.19	89.04 pCt.
Wasserstoff	10.81	10.91 »

Dass der Kohlenwasserstoff aus der Erhardt'schen Base in der That das *m*-Isobutyltoluol ist, beweisen jedoch am sichersten seine Oxydationsprodukte.

Ich erhitzte den Kohlenwasserstoff mit verdünnter Salpetersäure 6 Stunden auf 180°. Alles Oel im Versuchsrohr war in eine feste, krystallinische Masse übergegangen; sie löste sich in viel kochendem Wasser, schoss daraus beim Erkalten in weissen Nadeln vom Aussehen der *m*-Tolylpropionsäure an und schmolz auch wie diese Verbindung bei 125°.

Beim Erhitzen der neuen Säure mit verdünnter Salpetersäure während 12 Stunden auf 240° entstand ein krystallinisches, selbst in kochendem Wasser nur wenig lösliches Pulver, welches erst oberhalb 300° in Fluss kam.

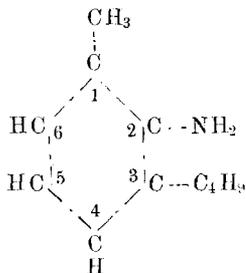
Dass ich, wie diese Eigenschaften wahrscheinlich machen, Isophthalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, erhalten hatte, bestätigte eine Elementaranalyse.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	57.83	58.16	58.04 pCt.
Wasserstoff	3.62	4.37	4.02 »

Hiernach steht durchaus fest, dass der Base von Erhardt und meiner Base ein und derselbe Kohlenwasserstoff, das *m*-Isobutyltoluol, zu Grunde liegt.

Der Theorie nach kann das *m*-Isobutyltoluol und also auch die Isophthalsäure nur aus zwei Isobutyl-*o*-amidotoluolen entstehen.

Der früher besprochenen Isobutylbase kommt das Stellungsverhältniss $CH_3 : C_4H_9 : NH_2 = 1 : 5 : 2$ zu, so dass für das Erhardt'sche Amin nur noch das Verhältniss $CH_3 : C_4H_9 : NH_2 = 1 : 3 : 2$ übrig bleibt. Dieses Amin muss also das 3-Isobutyl-2-amidotoluol sein.



Versuche, das Erhardt'sche Isobutyl-*o*-amidotoluol, behufs anderweitiger Ergreifung von dessen Constitution und unter Einhaltung der sub A und B für meine Base angegebenen Wege, schliesslich in eine Benzoltricarbonsäure (Hemimellithsäure) überzuführen, haben zwar das angestrebte Ziel noch nicht erreichen lassen, aber sie lehren doch einige neue Verbindungen kennen, deren Besprechung von Interesse sein dürfte.

Verfahren A.

Isobutyl-*o*-formotoluid, $C_4H_9 \cdot \overset{III}{CH_3} \cdot \overset{I}{C_6H_3} \cdot \overset{II}{NH} \cdot CHO$.

Das isobutylirte *o*-Toluidin wurde mit überschüssiger concentrirter Ameisensäure 24 Stunden unter Rückfluss gekocht und das dunkelrothe Reaktionsprodukt, um alle Säure zu entfernen, schliesslich auf 215°

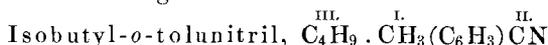
erhitzt. Der ölige Rückstand erstarrte über Eis zu einer kompakten, undeutlich krystallinischen Masse, welche ich mit Wasser abgespült, scharf abgepresst, dann wiederholt aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt und so in weissen Krystallblättern vom Schmelzpunkt 103 bis 105° erhalten habe.

Analysenergebniss conform obiger Formel.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.39	75.33 pCt.
Wasserstoff	8.90	9.00 »

Das Isobutyl-*o*-formotoluid ist auch in siedendem Wasser fast unlöslich, aber leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether und wird am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

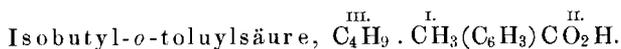
Behufs Ueberführung in:



wurde die Formylverbindung mit stark überschüssigem Zinkstaub unter Rückfluss erhitzt. Zuerst erschienen weisse, ausgesprochen nach Pseudocyanür riechende Dämpfe, aber bald darauf machte sich der Nitrilgeruch bemerkbar und habe ich das Reaktionsprodukt nach circa halbstündigem Erhitzen abdestillirt. Bei 240 bis 248° ging ein gelbes, dickes, stark aromatisch riechendes Oel, offenbar das erwartete Nitril, über, welches von zurückgebildeter Base durch Säure befreit wurde und nunmehr bei 242° bis 244° siedete.

Das Isobutyl-*o*-tolunitril bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Oel, erstarrt aber in einer Kältemischung zu einer weissen, krystallinischen, dichten Masse, die bei Zimmertemperatur wieder schmilzt. Geruch durchdringend aromatisch. Von Alkohol und Aether wird das Nitril schon in der Kälte leicht gelöst.

Die Ausbeute an rohem Nitril betrug bei verschiedenen Versuchen ungefähr 30, an ganz reinem Präparat gut 20 pCt. vom Gewicht der angewandten Formylverbindung.



Durch concentrirte Salzsäure, bei 120—150°, wird das obige Nitril, wie die früher beschriebene isomere Verbindung, in nur wenig erfreulicher Weise verändert. Zwar hatten sich nach sechsständigem Erhitzen einige Krystallblätter gebildet, aber die Hauptmasse des Nitrils war in eine schwarze, harzartige Substanz übergegangen.

Bessere Dienste als Salzsäure leistete auch hier überschüssige, concentrirte, weingeistige Kalilauge.

Das Versuchsrohr enthielt, nach fünfständigem Erhitzen des Nitrils mit solcher Lauge auf 150°, ausser flüssigen Theilen sehr viel von einer gelben, krystallinischen Masse. Durch warmes Wasser ging sozusagen Alles in Lösung; sie wurde vom Weingeist durch Kochen

befreit, hierauf mit überschüssiger Salzsäure vermischt, wobei sofort ein dichter, flockiger, krystallinischer Niederschlag entstand.

Der sorgfältig ausgewaschene, dann in verdünntem warmem Weingeist gelöste Niederschlag krystallisirte beim Erkalten in weissen, silberglänzenden Blättchen, welche so und umkrystallisirt bei 132° schmolzen. Die Krystalle waren auch in kochendem Wasser nur wenig, dagegen in Alkohol und Aether schon in der Kälte leicht löslich.

Ihre Analyse bestätigte, dass eine isobutylierte Toluylsäure entstanden war.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	75.00	75.32	75.12 pCt.
Wasserstoff	8.33	8.65	8.40 »

Behufs weiterer Kennzeichnung obiger Säure habe ich ihr



untersucht.

Dasselbe entsteht als eine weisse, flockige, krystallinische Fällung, wenn man zur Lösung des Ammoniumsalses Silbersolution setzt.

Der Niederschlag ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt daraus in farblosen Blättchen.

Silberbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Silber	36.12	35.94 pCt.

Verfahren B.

Di-*o*-toluisobutylthioharnstoff, $CS(NH \cdot C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9)_2$.

Das Erhardt'sche Isobutyl-*o*-amidotoluol (*o*-Toluisobutylamin) und überschüssiger Schwefelkohlenstoff wirken beim Erwärmen in weingeistiger Lösung lebhaft auf einander ein. Nach ungefähr dreitägigem, rückfliessendem Sieden hatte die Schwefelwasserstoffentwicklung so gut wie vollständig aufgehört, und beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer gelb gefärbten, nadelig krystallinischen Masse. Die Masse wurde ausgewaschen, aus warmem Weingeist umkrystallisirt und hierbei mit dem constanten Schmelzpunkt 175° erhalten.

Schwefelbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	8.69	8.73 pCt.

Der hier besprochene Di-*o*-toluisobutylthioharnstoff löst sich in warmem Weingeist leichter auf, als der früher beschriebene isomere Thioharnstoff, und krystallisirt aus der Lösung in feinen weissen, glänzenden Nadeln.

Unterschiedlich zu der isomeren Verbindung wird der neue Thioharnstoff von Schwefelkohlenstoff nicht angegriffen; auch war bei seiner Darstellung ein senfölarartiger Körper in den Mutterlaugen nicht nachzuweisen.

Toluisobutylsenföl, $\overset{\text{III.}}{\text{C}_4\text{H}_9} \cdot \overset{\text{I.}}{\text{CH}_3} (\overset{\text{II.}}{\text{C}_6\text{H}_5}) \text{NCS}$.

Wird der Thioharnstoff mit syrupöser Phosphorsäure erhitzt, so schäumt die Mischung nach kurzer Zeit heftig auf und erscheinen im Rückflusskühler zahlreiche Oeltropfen. Nach etwa 20 Minuten, vom Aufschäumen an gerechnet, wurde das Reaktionsprodukt mit Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf destillirt, wobei in grosser Menge ein gelb gefärbtes Oel überging. Das Oel ist durch erneute solche Destillation gereinigt und farblos erhalten, schliesslich für sich destillirt worden.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	70.24	70.14 pCt.
Wasserstoff	7.31	7.48 »

Das *o*-Toluisobutylsenföl bildet eine weisse, blätterig krystallinische Masse, schmilzt bei 44° und siedet constant bei 267°.

Von Alkohol und Aether wird das Senföl leicht gelöst; aus den langsam abdunstenden Lösungen krystallisirt es in weissen Blättern. Die Ausbeute an *o*-Toluisobutylsenföl betrug über 70 pCt. der theoretischen Menge.

Durch Kupferpulver bei 180° wird das Senföl entschwefelt, das Metall schwärzte sich rasch; auch entwickelte sich ein intensiver Pseudocyanürgeruch, welcher aber nach mehrstündigem Erhitzen auf 220° dem Geruch nach Nitril wich. Das Nitril wurde abdestillirt, über frisches Kupfer rectificirt und in dieser Weise als ein kaum noch gelbliches, übrigens stark aromatisch riechendes Oel erhalten. Ausbeute ungefähr 20 pCt. vom Gewicht des angewandten Senföls.

Das Nitril, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{CN}$, aus Senföl siedete gleich demjenigen aus der Formylverbindung bei 243 bis 244°, wollte aber im Gegensatz zu diesem auch beim längern Verweilen in einer Schneekochsalzmischung nicht erstarren. Doch muss diese Abweichung als nicht wesentlicher Art angesehen, wohl einer spurweisen Verunreinigung zugeschrieben werden, da ich bei der Verseifung des Nitrils eine mit der früher beschriebenen

Isobutyl-*o*-toluylsäure, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ identische Verbindung erhielt.

Die Verseifung des Nitrils und Reindarstellung der Säure geschah nach einem schon anderwärts mitgetheilten Verfahren.

Die hierbei erhaltene Säure krystallisirte wiederum in silberglänzenden Blättchen, schmolz ebenfalls bei 132° und stimmte zudem in den Löslichkeitsverhältnissen mit der aus dem Isobutyl-*o*-formotoluid dargestellten Säure durchaus überein.

Dass wieder die gleiche Säure entstanden war, bestätigte auch das Silbersalz $C_4H_9 \cdot C_7H_6 \cdot CO_2Ag$, welches sich mit der früher beschriebenen Silberverbindung in alle Eigenschaften theilte.

Silberbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Silber	36.12	36.05 pCt.

Also liefern das Verfahren A und B nur ein und dieselbe Isobutyl-*o*-toluylsäure und wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass eine Umlagerung im Molekül in keinem der beiden Fälle stattfindet.

Mehrfach abgeänderte Versuche, um aus der Isobutyl-*o*-toluylsäure durch Oxydation eine Tricarbonsäure, speciell die Hemimellithsäure zu erlangen, haben noch nicht zum Ziele geführt, sind allerdings noch keineswegs abgeschlossen, aber wegen Mangel an Ausgangsmaterial bin ich vor der Hand gezwungen, die Untersuchungen auszusetzen.

Es hätte Interesse gehabt, noch zu constatiren, dass das dimethylirte Derivat der Erhardt'schen Base die Malachitgrünreaktion zu liefern vermag; merkwürdiger Weise jedoch ist die Darstellung eines solchen Derivats, also eines tertiären Amins, nicht gelungen.

Jodmethyl wirkt auf das 3-Isobutyl-2-amidotoluol weder in der Kälte noch auf dem Wasserbade und sogar bei 150° nicht oder doch nur sehr wenig ein. Die grosse Hauptmenge des Amins hatte nach wie vor denselben Siedepunkt und war offenbar intakt geblieben.

Gleichen Misserfolg hatten auch Versuche, das 3-Isobutyl-2-amidotoluol in Gegenwart von Kalilauge zu methylieren, selbst bei 140° trat eine Umsetzung nicht ein.

Auch das sonst so sehr aktive Benzylchlorid konnte mit der isobutylirten Base erhitzt werden, ohne dass eine Reaktion stattfand.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Werden salzsaures *o*-Toluidin und Isobutylalkohol mehrstündig auf 280—290° erhitzt, so entsteht in grosser Ausbeute eine isobutylirte primäre Base, also ein Isobutyl-*o*-amidotoluol, $C_4H_9 \cdot C_7H_6 \cdot NH_2$.

Dieses Amin ist ein farbloses, angenehm aromatisch riechendes Oel, welches bei 243° siedet. Bildet gut charakterisirte Salze. Das salzsaure Salz und das schwefelsaure Salz, $C_{11}H_{17}N \cdot HCl$ und

$(C_{11}H_{17}N)_2 \cdot H_2SO_4$, krystallisiren in Nadeln; ersteres löst sich in kaltem Wasser reichlich, letzteres nur wenig auf. Auch das Oxalat bildet nadelige Krystalle und wird von Aether leicht gelöst.

Acetylderivat, $C_{11}H_{15}NH \cdot C_2H_3O$. Krystallisirt in weiss-grauen, glänzenden Blättern; löst sich leicht in Weingeist, so gut wie nicht in Wasser. Schmelzpunkt 162° .

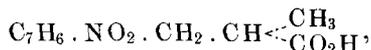
Benzoylderivat, $C_{11}H_{15}NH \cdot C_7H_5O$. Kleine, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 168° .

Das Isobutyl-*o*-kresol, $C_4H_9 \cdot C_7H_6 \cdot OH$, und der Jodkohlenwasserstoff, $C_4H_9 \cdot C_7H_6J$, wurden aus der Base, unter intermediärer Bereitung von Diazosalz, dargestellt.

Das Kresol ist eine gelbliche, dicke, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit und siedet bei $235-237^{\circ}$.

Der Jodkohlenwasserstoff krystallisirt in langen, weissen Nadeln, schmilzt bei $34-35^{\circ}$ und siedet bei $264-265^{\circ}$.

Durch verdünnte Salpetersäure kommt das isobutylirte *o*-Jodtoluol um sein Jod, geht zuerst in eine Nitrotolylisobuttersäure,



hierauf langsam in eine Nitrotolylpropionsäure,



über.

Die erste dieser Säuren erhält man aus heissem Wasser in langen, feinen Nadeln, die zweite in dicken Nadeln bis Prismen. Beide Säuren sind in kaltem Wasser fast unlöslich, auch in kochendem nicht leicht löslich; noch am leichtesten, und zwar unter vorherigem Schmelzen, löst sich die Nitrotolylbuttersäure. Schmelzpunkt dieser Verbindung 139° , der Nitrotolylpropionsäure circa 136° .

Ungefähr denselben Siedepunkt wie mein Isobutyl-*o*-amidotoluol besitzt auch das isomere Amin, welches Hr. Erhardt aus *o*-Toluidin mit Isobutylalkohol und Chlorzink erhalten hat, aber es riecht anders, — weniger angenehm. Sein salzsaures und schwefelsaures Salz krystallisiren in Blättchen und nicht in Nadeln; erstere Verbindung ist in Wasser leichter, die zweite schwerer löslich als das entsprechende Salz meiner Base.

Das Oxalat der Erhardt'schen Base wird von Aether kaum gelöst.

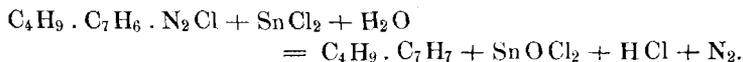
Ihr Acetylderivat bildet lange Nadeln, das Benzoylderivat Blätter, also genau umgekehrt, wie die gleichnamigen Abkömmlinge der isomeren Base; auch schmelzen jene Derivate um 21° und 26° niedriger, als letztere Verbindungen, und zwar bei 141° und 142° .

Nähere Untersuchung hat gezeigt, dass mein Amin als das 5-Isobutyl-2-amidotoluol ($CH_3 : NH_2 : C_4H_9 = 1 : 2 : 5$), das Erhardt'sche

Isomere als das 3-Isobutyl-2-amidotoluol ($\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = 1:2:3$) bezeichnet werden muss.

Durch Einwirkung von Zinnsalz auf die Diazochloride aus den beiden Basen wurde ein und derselbe Kohlenwasserstoff, das gleiche Isobutyltoluol, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$, erhalten.

Bildungsgleichung:



Die beiden Präparate siedeten übereinstimmend bei 185° , hatten überhaupt gleiche Eigenschaften, und ihre Oxydationsprodukte waren durchaus identisch.

Durch verdünnte Salpetersäure bei 180° entstand aus jedem der Präparate die gleiche, in Nadeln krystallisirende Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, mit dem Schmelzpunkte 125° , sehr wahrscheinlich eine Tolypropionsäure, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und wurde diese Säure beim weiteren Erhitzen auf 240° glatt zu Isophthalsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$, oxydirt.

Daraus wird ersichtlich, dass den beiden Isobutylamidotoluolen nur ein und derselbe, und zwar derjenige Kohlenwasserstoff zu Grunde liegt, welchen Kelbe aus der Harzessenz abgeschieden und als das *m*-Isobutyltoluol erkannt hat.

Behufs weiterer Aufklärung, bezw. Unterscheidung der Constitution obiger Amidokohlenwasserstoffe war maassgebend, dass der Theorie nach nur zwei *m*-Isobutyl-*o*-amidotoluole denkbar sind und dass aus dem einen von ihnen, wenn alle Wasserstoffsubstituenten im Benzolkern durch Carboxyl ersetzt werden, die Trimellithsäure, aus dem andern die Hemimellithsäure entstehen muss.

Zunächst habe ich meine Base, sowohl a) unter intermediärer Bereitung ihrer Formylverbindung und des correspondirenden Nitrils (Verfahren von Merz und Gasiorowski), als auch b) unter successiver Darstellung des Thioharnstoffs, Senföls und Nitrils (Weith's Verfahren) in die ihr zustehende Carbonsäure überzuführen versucht.

a) Erwähnte Formylverbindung, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{CHO}$, entsteht leicht beim Erhitzen des Isobutylamidotoluols mit überschüssiger concentrirter Ameisensäure. Sie krystallisirt aus verdünnter Ameisensäure in farblosen Tafeln mit dem Schmelzpunkt $105\text{—}106^\circ$, ist wenig löslich in heissem, fast gar nicht löslich in kaltem Wasser.

Durch Zinkstaub, beim Erhitzen, geht die Formylverbindung in ein Toluoisobutylcyanür, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{CN}$, über, welches in weissen Nadeln krystallisirt, an der Luft bald sich färbt, bei $59\text{—}60^\circ$ schmilzt und bei 249° destillirt.

Auf dieses Tolunitril wirkt auch concentrirte und hoch erhitzte alkoholische Kalilauge nur langsam ein. Nach und nach entsteht eine

schöne, lange Nadeln bildende Isobutyltoluylsäure $C_4H_9 \cdot C_7H_6 \cdot CO_2H$. Sie löst sich wenig in kaltem, bloss mässig in heissem Wasser, schmilzt bei 140^0 und sublimirt leicht.

Zu derselben Säure führt auch das zweite Verfahren.

b) Der erforderliche Thioharnstoff, $CS(NH \cdot C_7H_6 \cdot C_4H_9)_2$, aus meiner Base und Schwefelkohlenstoff durch Erwärmen in weingeistiger Lösung dargestellt, entsteht nur langsam und in Begleitung von etwas Senföl. Er krystallisirt in glänzenden, langen Nadeln, schmilzt bei 184^0 , ist in kaltem Weingeist nur sehr wenig, in heissem spärlich löslich.

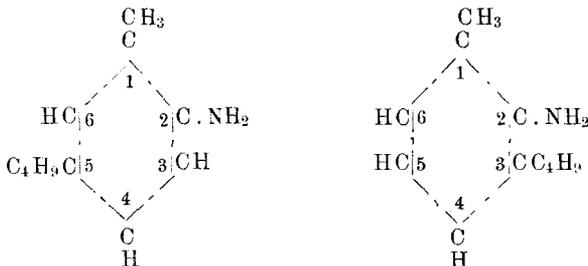
Beim Erhitzen des Harnstoffes mit syrupöser Phosphorsäure bildet sich sehr reichlich Senföl, $C_4H_9 \cdot C_7H_6 \cdot NCS$, ein in langen, weissen Nadeln krystallisirender Körper, welcher bei 46^0 schmilzt und bei $275-280^0$ siedet.

Durch Kupferpulver, beim Erhitzen, entstand aus dem Senföl das gleiche Nitril, aus diesem beim Verseifen mit weingeistiger Lauge auch dieselbe Säure wie aus dem Formylderivat meines Isobutyl-*o*-amidotoluols.

Dadurch wird wahrscheinlich, dass diese Base in die zustehende Säure übergeht, ohne dass Verschiebungen von Atomen im Molekül stattfinden.

Durch verdünnte Salpetersäure, bei 240^0 , wurde obige isobutylierte Säure zu Trimellithsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$, oxydirt. Warzige Bildungen. Schmelzpunkt 216^0 u. s. w.

Daraus folgt nun, dass mein Isobutylamidotoluol das 5-Isobutyl-2-amidotoluol sein muss, so dass die Erhardt'sche Base nur das 3-Isobutyl-2-amidotoluol sein kann.



Der Versuch, die Constitution der Erhardt'schen Base auch direkt durch Ueberführung in die Hemimellithsäure darzuthun, ist noch nicht gelungen. Dagegen lernte ich bei diesem Anlasse eine Anzahl von neuen Verbindungen kennen. Ihre Darstellungsweise stimmte

überein mit derjenigen der isomeren Derivate des 5-Isobutyl-2-amidotoluols.

Die Formylverbindung erhält man aus verdünntem Weingeist in Blättern; sie schmilzt bei 105°.

Das Nitril ist bei gewöhnlicher Temperatur ein wasserhelles Oel, erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch, siedet bei 242 — 244°.

Die davon derivirende Isobutylyltoluylsäure bildet silberglänzende Blättchen, löst sich reichlich in kaltem Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser, schmilzt bei 132° und sublimirt leicht.

Der 2-3-Ditoluisobutylthioharnstoff, $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9)_2$ ($\text{CH}_3 : \text{NH} : \text{C}_4\text{H}_9 = 1 : 2 : 3$) entsteht, unter sonst gleichen Umständen, viel rascher als der isomere 2-5-Thioharnstoff, löst sich in heissem Weingeist weit leichter wie dieser, krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 175°.

Das 2-3-Senföl erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer blätterigen Krystallmasse, schmilzt bei 44°, siedet bei 267°.

Nitril und Säure aus dem Senföl stimmten mit den gleichnamigen Abkömmlingen der Formylverbindung durchaus überein.

Das 3-Isobutyl-2-amidotoluol wird von Methyljodid, auch von Benzylchlorid selbst beim Kochen so gut wie nicht angegriffen, wogegen das dimethylirte 5-Isobutyl-2-amidotoluol sich unschwer erhalten lässt.

Diese Dimethylbase ist ein farbloses, bei 250—251° kochendes Oel, welches, was zu erwarten war, die Malachitgrünreaktion nicht liefert.

Zum Schluss erachte ich es als eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Merz, welcher mich bei meiner Untersuchung mit Rath und That unterstützt hat, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.
