

407. W. Staedel: Entmethylierung tertiärer, aromatischer Amine.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor mehreren Jahren hatte ich anlässlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Phenacylbromid, $C_6H_5COCH_2Br$, auf Dimethylanilin Gelegenheit wahrzunehmen, dass sich das bromwasserstoffsäure Dimethylanilin bereits bei 150° , wenn auch langsam und sehr unvollständig, zu Monomethylanilinbromhydrat und Trimethylphenylammoniumbromid umsetzt. Bekannt ist, dass das salzsaure Dimethylanilin bei so niedriger Temperatur unverändert bleibt. Angesichts der Thatsache, dass Acetylchlorid auf tertiäre Amine bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung ist, Benzoylchlorid, wie O. Hess vor kurzer Zeit¹⁾ fand, erst bei 190° auf Dimethylanilin entmethylierend einwirkt, dürfte die Beobachtung, dass Acetylbromid auf tertiäre Amine bei gewöhnlicher Temperatur heftig und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung reagirt, immerhin interessant genug sein, um den Fachgenossen in einer besonderen Mittheilung bekannt gegeben zu werden, insofern sie im Zusammenhang mit der Eingangs erwähnten Zersetzung des Dimethylanilinbromhydrates einen bemerkenswerthen Unterschied der Bromide und Chloride zu erkennen giebt.

Methylacetanilid aus Dimethylanilin.

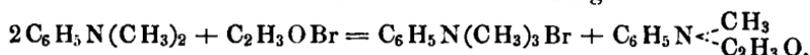
Mischt man rasch 2 Theile reines Dimethylanilin mit 1 Theil ganz reinen Acetylbromids bei gewöhnlicher Temperatur, so erwärmt sich die Masse stark und kann die Temperatur bis auf 70° steigen. Nach kurzer Zeit ist die Reaction beendet, die Masse kühlt sich ab und erstarrt vollständig zu Krystallen. Dieselben lösen sich theilweise in Wasser, theilweise in Aether. Beide Lösungen geben nach dem Verdunsten Krystalle; die wässrige Lösung solche von Trimethylphenylammoniumbromid, die ätherische von Methylacetanilid, letztere ganz genau von der charakteristischen Form, wie sie A. W. Hofmann s. Z. beschrieben hat, und vom Schmelzpunkt 101° . Die Analyse ergab:

0.2500 g Substanz gaben 0.673 g Kohlensäure und 0.155 g Wasser.

Die Formel $C_6H_5N \begin{array}{l} \text{---} CH_3 \\ \text{---} C_2H_5O \end{array}$	verlangt	Gefunden
C	72.48	73.20 pCt.
H	7.37	7.32 »

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 685.

Die Reaction verlief somit nach der Gleichung:



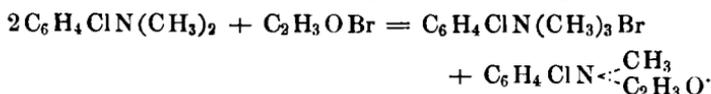
Methylacet-*m*-chloranilid aus Dimethyl-*m*-chloranilin.

Werden Dimethyl-*m*-chloranilin (2 Mol.) und Acetylbromid (1 Mol.) mit einander vermischt, so tritt lebhafte Erwärmung ein, die Reaction wird durch Erwärmen auf 70° schliesslich beendet. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch, dieselbe lässt sich durch Wasser theilweise aufnehmen. Am besten schüttelt man sie mit Wasser und Aether, wodurch alles gelöst wird. Die wässrige Lösung scheidet nach dem Verdunsten schöne, säulenförmige Krystalle des Trimethyl-*m*-chlorphenylammoniumbromids aus, die ätherische Lösung hinterliess dagegen einen flüssigen Rückstand, der bei der Destillation zum grössten Theil über 245° siedete. Dieses Destillat erstarrte leicht zu schönen, tafelförmigen Krystallen, welche abgepresst und aus Benzol, in dem sie sehr leicht löslich sind, unkrystallisirt den Schmelzpunkt 92.5° zeigten. Sie bestanden aus Methylacet-*m*-chloranilid, wie die Analyse bewies.

0.1615 g Substanz gaben 0.3522 g Kohlensäure und 0.0863 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNCH}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$		Gefunden
C	59.40	59.44 pCt.
H	5.45	5.87 »

Die Reaction war nach der folgenden Gleichung verlaufen:



Nach diesen Erfahrungen schien es wichtig zu constatiren, ob sich die Fähigkeit des Acetylbromids, Alkyl aus tertiären, aromatischen Aminen abzulösen, auch auf Aethylverbindungen erstreckt; es wurden deshalb versucht darzustellen:

Aethylacetanilid aus Diäthylanilin.

In gleicher Weise verfahren wie bei den vorigen Versuchen, wurde ein dem früheren vollkommen analoges Resultat erzielt. Die Agentien wirken unter Wärmeentwicklung auf einander; die Masse erstarrt nach dem Erkalten zu Krystallen. Dieselben werden wie vorher beschrieben verarbeitet. Die Producte waren Triäthylphenylammoniumbromid und Aethylacetanilid. Letztes namentlich wurde in den so sehr charakteristischen Krystallen vom Schmelzpunkt

54.5^o, welche ich früher¹⁾ beschrieben habe, erhalten. Die Analysen ergaben:

1) Triäthylphenylammoniumbromid.

0.2287 g Substanz gaben 0.1859 g Bromsilber.

Ber. für $C_6H_5N(C_2H_5)_3Br$	Gefunden
Br 34.88	34.54 pCt.

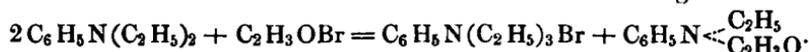
2) Aethylacetanilid.

I. 0.1618 g Substanz gaben 0.4395 g Kohlensäure und 0.1338 g Wasser.

II. 0.1732 g Substanz gaben 0.4709 g Kohlensäure und 0.1271 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_5NC_2H_5C_2H_3O$		I.	II.
C	73.61	74.35	74.14 pCt.
H	7.97	9.14	8.14 »

Die Reaction war somit verlaufen nach der Gleichung:



Die vorstehend beschriebenen Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Alexander Dingeldey ausgeführt.

408. W. Staedel: Darstellung der Phenyllessigsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den zahlreichen Bildungsweisen der Phenyllessigsäure können für die Gewinnung grösserer Mengen wohl nur die von Cannizzaro²⁾ entdeckte Umwandlung des Benzylcyanids und die von Spiegel³⁾ beschriebene Zersetzung der Phenylchloressigsäure durch Zinkstaub in Betracht kommen. Nach Spiegel wird aus Benzaldehyd, Cyankalium und Salzsäure quantitativ das Nitril der Mandelsäure erhalten; dieses wird mit dem doppelten Volumen bei 0^o gesättigter Salzsäure 2 Stunden auf 130—140^o erhitzt und die hierbei entstandene Phenylchloressig-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 30.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 96, 246.

³⁾ Diese Berichte XIV, 239.