

verschwende, welche in solchem Falle besser auf eine andere Arbeit angewendet werden könnte. Ich glaube zu einem solchen Ersuchen berechtigt zu sein, da ich seit 3 Jahren mit daraufhinzielenden Untersuchungen beschäftigt bin.

Upsala, Universitätslaboratorium, den 17. October 1886.

581. Ad. Claus und, H. Hirzel: Zur Kenntniss der alkylirten Derivate des Anilins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 27. October.)

In einer vor zwei Jahren (diese Berichte XVII, 1324) veröffentlichten Mittheilung von mir und Howitz haben wir gezeigt, dass bei der Einwirkung von Kalilauge auf die gleichzeitig Methyl und Aethyl enthaltenden quaternären Ammoniumderivate des Anilins immer der Aethylrest abgespalten wird, und wir hatten aus dieser Thatsache vermuthungswise den weiteren Schluss gezogen, dass in anderen quaternären, vom Anilin derivirenden Ammoniumjodiden, in denen ausser Methyl oder Aethyl noch andere Alkyle enthalten sind, stets die Kohlenstoff-reichsten Alkylreste bei der genannten Reaction ausgeschieden werden möchten.

Die Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Hirzel neuerdings in dieser Hinsicht ausgeführt habe, haben für den Propylrest diese Schlussfolgerung vollkommen bestätigt. Zu diesen Versuchen diente das Methyl - Aethyl - Propyl - aniliniumjodid, und wir haben die Darstellung dieser Verbindung zugleich noch einmal dazu benutzt, einen weiteren Beweis zu liefern, dass es gleichgiltig ist, in welcher Reihenfolge die Einführung der drei Alkylreste an den Stickstoff des Anilins erfolgt. Das Additionsproduct von Jodmethyl zu Aethylpropylanilin ist identisch mit dem Additionsproduct von Jodäthyl zu Methylpropylanilin und mit beiden endlich ist auch das Product von Jodpropyl zu Methyläthylanilin identisch.

Methylpropylanilin: $C_6H_5 \cdot N \begin{Bmatrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{Bmatrix}$, haben wir dargestellt aus dem Methylanilin durch Addition von Jodpropyl; die Reaction erfolgt nicht in der Kälte, ist aber nach etwa achtstündigem Erhitzen auf Wasserbadtemperatur beendet. Man erhält eine zu-

nächst dickflüssige, zähe Masse, die nach einiger Zeit zu einer bleigrauen, blättrig - krystallinischen Masse erstarrt. Zur Reinigung löst man in Wasser und schüttelt diese Lösung zur Entfernung von noch vorhandenem, unveränderten Methylanilin und Jodpropyl mit Aether aus. Auf Zusatz von Alkali zu der getrennten wässerigen Lösung erhält man dann ein Oel abgeschieden, das nach einmaliger Rectification constant bei 212° C. (uncorr.) siedet. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	80.53	80.05	80.43 pCt.
H	10.06	10.14	10.07 >

Die Base bildet ein schwach gelbgefärbtes Oel, das sich am Licht verhältnissmässig langsam bräunt, und sich in seinen Eigenschaften, namentlich den Löslichkeitsbeziehungen vollkommen analog dem Anilin verhält.

Das salzsaure Salz ist aus der Auflösung der Base in Salzsäure nicht leicht krystallisirt zu erhalten. Wir haben gefunden, dass das daher rührt, dass die beim Eindampfen hinterbleibende Masse etwas freie Salzsäure sehr fest hält. Erst wenn diese wenigstens zum grössten Theil entfernt ist, nimmt das Salz krystallinische Structur an. Man erreicht dieses dadurch, dass man mehrmals mit Wasser zur Trockne eindampft. Die zerkleinerte Masse ist äusserst hygroskopisch und wird erst nach tagelangem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum trocken; sie schmilzt dann bei 106° C. (uncorr.). Die Chlorbestimmungen ergaben:

	Gefunden		Berechnet
Cl	19.85	19.92	19.13 pCt.

Methylpropylanilinäthyljodid: $C_6H_5 \cdot N \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ C_3H_7 \end{array} \right. \cdot C_2H_5J$. Die Addition erfolgt nach dem Mischen molecularer Mengen Base und Jodäthyl von selbst, aber sehr langsam; nach einigen Tagen hat sich erst eine sehr geringe Menge des gebildeten Additionsproductes als syrupartige Masse unter der leichtbeweglichen Jodäthyllösung abgesetzt. Durch etwa achtstündiges Erhitzen am aufrechtstehenden Kühler auf Wasserbadtemperatur ist die Reaction beendet. Das Product ist eine zähflüssige, honigdicke Masse, die durch Auswaschen mit Aether gereinigt wird. In Wasser ist sie leicht löslich, konnte aber bis jetzt auf keine Weise in feste Form gebracht werden. Die Analysen ergaben:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	46.40	46.41	47.29 pCt.
H	6.63	6.81	6.57 >
J	41.26	—	41.54 >

Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird die Verbindung leicht zersetzt; nach kaum einstündigem Kochen ist die Anfangs zu einem zähen Klumpen zusammengeflossene Masse in ein leicht bewegliches, auf der Oberfläche der wässrigen Kalilauge schwimmendes, gelbes Oel verwandelt. Von der Kalilauge abgehoben, mit Wasser gewaschen und dann über Kali getrocknet, destillirte dasselbe zum grössten Theil bei 202—205° C., also bei dem Siedepunkt des Methyläthylanilins. Als solches wurde es noch durch Darstellung des Jodmethyladditionsproductes bestätigt; dieses, welches sich aus der Lösung des Oeles in Jodmethyl nach 6tägigem Stehen in der Kälte in schönen, grossen Krystallen abgesetzt hatte, zeigte den von Howitz¹⁾ für das Dimethyläthylaniliniumjodid bestimmten Schmelzpunkt von 126° C. (uncorr.). Es ist also, wie erwartet, der kohlenstoffreichste Alkylrest, C₃H₇, abgespalten worden.

Zur Darstellung des Additionsproductes von Jodmethyl mit Aethylpropylanilin musste zuerst die letztere Base synthetisch hergestellt werden; wir haben dies sowohl durch Umsetzung von Propylanilin²⁾ mit Aethylbromid, wie von Aethylanilin mit Propylbromid ausgeführt. Die letztere Reaction geht, obgleich der zu addirende Alkylrest ein Kohlenstoff-reicherer ist, schneller vor sich, als die erstere, sie ist nach mehrstündigem Erhitzen auf Wasserbadtemperatur beendigt, während die Vereinigung von Propylanilin und Aethylbromid mehrere Tage erfordert. In beiden Fällen erhält man dieselben Krystalle der Verbindung:

C₆H₅.N $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right.$.HBr, aus denen, nach dem Reinigen durch Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Aether, bei der Zersetzung mit Kali das:

Aethylpropylanilin: C₆H₅.N $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right.$, als ein hellgelbes Oel mit dem constanten Siedepunkt 216° C. (uncorr.) erhalten wird. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	80.58	80.53	80.98 pCt.
H	10.55	10.83	10.43 »

Salsaures Aethylpropylanilin. Auch dieses Salz, durch Auflösen der Base in Salzsäure dargestellt, hält einen Ueberschuss über die moleculare Menge dieser Säure energisch zurück, und krystallisirt

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1325.

²⁾ Das Propylanilin wurde nach der Vorschrift von Claus und Roques (diese Berichte XVI, 909) dargestellt; das verwendete Präparat hatte den constanten Siedepunkt 213° C. (uncorr.)

dann um so schwieriger, je mehr freie Säure vorhanden ist. Nach wiederholtem Auflösen in Wasser und scharfem Eindampfen der Lösung erhält man das Salz als eine krystallinische Masse, die nach längerem Trocknen zu einem Pulver zerfällt und bei 131° C. (uncorr.) schmilzt. Bei den Analysen ergaben sich folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Cl	18.34	17.92	17.79 pCt.

Aethylpropylanilinmethyljodid: $C_6H_5 \cdot N \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_3H_7 \end{matrix} \right. CH_3J$.

Die Addition von Methyljodid zu dem Aethylpropylanilin erfolgt leichter, als die von Aethyljodid zum Methylpropylanilin und wie die von Propyljodid zum Methyläthylanilin. Das erhaltene Additionsproduct bildet einen nicht krystallisirbaren Syrup und besitzt alle Eigenschaften, wie sie oben für das Methylpropylanilinäthyljodid beschrieben sind. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	46.82	47.21	47.29 pCt.
H	6.64	6.59	6.57 »

Bei der Behandlung des Jodids mit concentrirter Kalilauge genügte einstündiges Erhitzen, um vollständige Zersetzung zu bewirken. Das abgeschiedene Oel destillirte nach dem Reinigen und Trocknen über festem Kali bei 203° C. über und documentirte sich auch durch die Analyse als Methyläthylanilin:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	79.73	79.78	80.00 pCt.
H	9.73	9.69	9.63 »

Methyl-Aethyl-Anilin-Propyljodid: $C_6H_5 \cdot N \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right. C_3H_7J$.

Das zur Darstellung dieser quaternären Verbindung nöthige Methyläthylanilin haben wir nach der Vorschrift von Claus und Howitz ¹⁾ dargestellt. Beiläufig sei erwähnt, dass das von Hofmann ²⁾ als nicht krystallisirbar angegebene salzsaure Methyläthylanilin doch im festen, krystallisirten Zustand erhalten werden kann. Es verhält sich damit, wie mit dem oben angeführten Aethylpropylanilinchlorhydrat. Löst man die Base zur Gewinnung des Salzes in Salzsäure auf, so wird ein Ueberschuss der Säure energisch festgehalten, und ehe dieser — wenigstens der Hauptsache nach — entfernt ist, kann das Salz nicht krystallisirt erhalten werden. — Das krystallisirte Methyläthylanilin-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1325.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 74, 159.

chlorhydrat schmilzt bei 114° C. (uncorr.) und ist sehr hygroskopisch. — Die Analyse liess folgende Zahlen finden:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Cl	20.76	20.26	20.70 pCt.

Die Addition von Propyljodid zu Methyläthylanilin erfolgt äusserst schwierig. Nach 24stündigem Erhitzen der Ingredienzien auf dem Dampfbad war noch keine erkennbare Veränderung eingetreten, und ebenso wenig erfolgte eine Reaction beim Erhitzen auf 120° C. im geschlossenen Rohr. Erst wenn die Mischung etwa 8 Stunden lang auf 145—150° C. erhitzt worden ist, hat sich die dickflüssige, in Wasser lösliche, nicht krystallisirbare Verbindung: $C_6H_5 \cdot N \left\{ \begin{array}{l} CH_2 \\ C_2H_5 \end{array} \right\} C_3H_7J$ gebildet, welche allen ihren Eigenschaften nach mit den oben beschriebenen, gleich zusammengesetzten Jodiden identisch ist.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	46.86	46.83	47.29 pCt.
H	6.72	6.43	6.56 »

Als zur Reinigung nach der üblichen Methode dieses Präparat in Wasser gelöst und diese Lösung mit Aether ausgeschüttelt wurde und in einem Versuch die Schichten nicht gleich getrennt wurden, entwickelte sich nach einiger Zeit in der wässrigen Lösung eine rothe, nicht unbedeutende Trübung, die sich beim Schütteln im Aether löste. Und solche Ausscheidungen lassen sich beim Stehenlassen der mit Aether durchgeschüttelten wässrigen Lösungen des Jodids beliebig oft wiederholt hervorbringen. Wie wir constatirt haben, beruht diese Erscheinung darauf, dass eine Umsetzung des quaternären Jodids mit Wasser zu Propylalkohol und jodwasserstoffsauerm Methyläthylanilin erfolgt. Und ebenso, wie beim Schütteln mit Aether, tritt diese interessante Umsetzung ein, wenn die wässrige Lösung des Methyl-Aethyl-Propyl-Aniliniumjodids längere Zeit gekocht wird, so dass man dieses Salz nur einige Male in Wasser zu lösen und die Lösungen einzudampfen braucht, um es vollständig in das Jodhydrat der tertiären Base überzuführen. Nachdem eine Lösung des quaternären Jodid's in der beschriebenen Weise etwa 20mal mit Aether behandelt war, bis nach neuem Durchschütteln mit Aether fast keine Trübung mehr erfolgte, wurde die wässrige Lösung eingedampft, und dabei wurde nun ein krystallinischer Rückstand erhalten, dessen Analyse nach dem Trocknen zu folgenden Zahlen führte:

	I.	II.
	C	42.01
H	6.02	5.53 »

Es entsprechen diese Zahlen nahezu der Zusammensetzung des jodwasserstoffsäuren Methyläthylanilins, welche verlangt:

C	41.13 pCt.
H	5.33 „

Nun wurden 12 g des Additionsproductes von Jodmethyl zu Aethylpropylanilin wiederholt mit Wasser zur Trockne verdampft und die zuletzt vollkommen krystallinisch gewordene Masse der Analyse unterworfen. Dabei wurde gefunden:

	I.	II.
C	41.73	41.68 pCt.
H	5.59	5.47 „

Ist hiermit einerseits ein weiterer Beleg dafür geliefert, dass nur ein Methyläthylpropylaniliniumjodid existirt, für dessen Darstellung es gleichgiltig ist, in welcher Reihenfolge die einzelnen Alkylreste in das Anilin eingeführt werden, so folgt andererseits der Schluss, dass, — wie die Addition von Halogenalkylen zur Bildung von quaternären Anilinderivaten sich um so schwieriger vollzieht, je kohlenstoffreicher der Alkylrest ist, und wie dem entsprechend durch die Einwirkung von Kali aus solchen quaternären Jodiden immer der kohlenstoffreichste Alkylrest ausgeschieden wird, — für die Abscheidung eines Propylrestes schon nicht einmal mehr die Einwirkung von Kalihydrat nöthig ist, sondern schon anhaltendes Kochen mit Wasser genügt. — Ich lasse die Versuche mit Kohlenstoffreicheren Halogenalkylen in verschiedener Weise fortsetzen und werde dabei auch auf die früheren Versuche von mir und Rautenberg¹⁾ zurückkommen, nach denen eine Addition von Amylbromid zu Dimethylanilin überhaupt nicht mehr zu erreichen ist.

Was die grössere oder geringere Leichtigkeit, mit der sich Halogenalkyle und dialkylierte Aniline vereinigen, im Allgemeinen anbetrifft, so hängt dieselbe zunächst von der Natur des Halogenes ab; wie überhaupt, auch wenn es sich nicht gerade um tertiäre Anilinabkömmlinge handelt, addiren sich die Jodide am leichtesten, etwas schwieriger die Bromide, am schwersten die Chloride. — Demgegenüber haben aber die Bromide andererseits vor den Jodiden den Vorzug, dass sie sich weniger leicht zersetzen und in Folge dessen weniger verharzte Nebenproducte liefern. Zweitens aber ist die Leichtigkeit, mit der die Addition erfolgt, abhängig von der Zusammensetzung der Alkyle, und zwar ebensowohl des mit dem Halogen verbundenen, wie der schon in der tertiären Base enthaltenen Alkylreste. In wie weit dabei das erstere Alkyl oder die letzteren einen dominirenden Einfluss haben, darüber

¹⁾ Diese Berichte XVI, 621.

zu entscheiden, reichen die bis jetzt gemachten Erfahrungen noch nicht aus. Jedenfalls aber steht soviel fest, dass mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Alkylreste die Additionsfähigkeit abnimmt.

Freiburg i. Br., im October 1886.

582. Otto N. Witt: Ueber die Eurhodine und Laurent's Naphtase.

(4. Mittheilung über Eurhodine.)

(Eingegangen am 29. October 1886.)

Vor Kurzem habe ich gezeigt¹⁾, dass die Piria'sche Naphtionsäure ($\alpha_1\alpha_2$ -Naphtylaminsulfonsäure) bei ihrer Ueberführung in Azofarbstoffe die substituierende Azogruppe in der β -Stellung empfängt und dass in Folge dessen die so entstandenen Farbstoffe bei der Reduction eine Sulfonsäure des Orthonaphtylendiamins liefern, welche sich durch Behandlung mit Phenanthrenchinon in die Sulfonsäure des Diphenylnaphtazins²⁾ quantitativ überführen lässt.

Es lag nun nahe, zu versuchen diese Sulfonsäure durch die Kalischnmelze in das zugehörige und bis jetzt unbekannte Eurhodol überzuführen. In der That gelingt diese Ueberführung mit ausserordentlicher Leichtigkeit und vollständig quantitativ.

Das beschriebene citronengelbe Natriumsalz der Diphenylnaphtazinsulfonsäure wird in einer Silberschale mit soviel starker Kalilauge und festem Kali versetzt, dass nach der Auflösung des letzteren und Verdampfung des überschüssigen Wassers ein steifer, gelber Brei entsteht. Erhitzt man diesen unter beständigem Umrühren auf offener Flamme, so tritt ein Moment ein, in welchem die gelbe Farbe des Gemisches plötzlich in eine rein zinnoberrothe übergeht. Die Umsetzung ist dann vollendet und jede Spur der Sulfonsäure verschwunden.

¹⁾ Zur Constitution der Naphtionsäure und des Congoroths, diese Berichte XIX, 1719.

²⁾ Der Majorität der über diesen Gegenstand arbeitenden Forscher folgend, werde ich von jetzt an die Körper dieser Klasse als »Azine« bezeichnen, eine Aenderung, welche unabweisbar geworden ist, nachdem die von Hinsberg für die »Chinoxaline« angenommene Constitution sich als die wahrscheinliche Constitution der Ketinbasen erwiesen hat. S. Oeconomides, diese XIX, Berichte 2524.