

Mit der Ermittlung der genauen Zusammensetzung aller dieser Pyrophosphate bin ich noch beschäftigt und beabsichtige über die letzteren nach dem Erscheinen der von G. von Knorre und E. Oppelt in Aussicht gestellten Arbeit zu berichten, soweit eben die Analysen nicht mit denjenigen der genannten Herren übereinstimmen sollten.

Wien, I. chem. Universitätslaboratorium, im März 1888.

198. Amé Pictet und P. Crépieux: Ueber Alkylformanilide.

(Eingegangen am 27. März.)

In einer vor Kurzem erschienenen vorläufigen Mittheilung¹⁾ gab der Eine von uns an, dass das Acetanilid und das Formanilid sich alkyliren lassen, wenn man sie in alkoholischer Lösung mit gleichen Molekülen eines Alkylhaloids und Kalihydrats erwärmt. Wie daselbst mitgetheilt, ist diese Reaction beim Acetanilid eine unvollkommene, geht dagegen beim Formanilid viel leichter von Statten und liefert in diesem Falle fast theoretische Ausbeuten.

Es erschien uns um so interessanter, diese Reaction zuerst beim Formanilid genauer zu studiren, da die Alkylformanilide, das Methyl-derivat ausgenommen, noch nicht beschrieben worden sind, und diese Körper nach dem Hepp'schen Verfahren, wie es scheint, schwer oder gar nicht zu erhalten sind. Die Natriumverbindung des Formanilids bildet sich zwar noch leichter als diejenige des Acetanilids durch Eintragen von Natrium in eine Lösung von Formanilid in Benzol oder Toluol; sie reagirt aber keineswegs so leicht mit den Alkylhaloïden wie das Natriumacetanilid. Nach Angabe von Tobias²⁾ lässt sie sich überhaupt nicht an Stelle des letzteren bei der Hepp'schen Synthese des Monomethylanilins verwenden. Dagegen erhielten später Norton und Livermore³⁾ das Methylformanilid durch Einwirkung von Methyljodid auf Natriumformanilid, und auch uns gelang diese Operation. Bei Anwendung von Aethyl- oder Isopropylbromid konnten wir aber selbst nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade keine Spur von Reaction beobachten, und wurde aus dem Gemische die ganze Menge des Formanilids und des Bromids unver-

¹⁾ Diese Berichte XX, 3422.

²⁾ Diese Berichte XV, 2452.

³⁾ Diese Berichte XX, 2273.

ändert wiedergewonnen. Es scheint also, dass die Alkylbromide auf das Natriumsalz des Formanilids nicht einwirken, wenigstens nicht, wenn dieses Salz in der Form angewandt wird wie beim Hepp'schen Verfahren.

Dagegen erfolgt die Bildung der Alkylformanilide mit der grössten Leichtigkeit, wenn man ein Molekül Formanilid in wenig Alkohol löst, ein Molekül Alkylbromid zusetzt, und nachher zu der Mischung eine alkoholische Lösung von einem Molekül Kalihydrat giesst. Oft schon in der Kälte, gewöhnlich aber erst nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade, erfolgt eine lebhaft Reaction, die von selbst weiter geht. Bromkalium scheidet sich in grossen Krystallen aus, die an den Wänden des Gefässes haften bleiben. Man giesst die alkoholische Lösung ab, destillirt den Alkohol ab und erhält das gebildete Anilid in Form eines wenig gefärbten Oeles als Rückstand.

Die Alkylformanilide sind farblose, fast geruchlose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten von brennendem Geschmack, die in Wasser unlöslich, in Ligroïn wenig, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Sie erstarren in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz nicht und sieden genau bei denselben Temperaturen wie die entsprechenden Alkylacetanilide. Bei der Destillation erleiden sie aber eine geringe Zersetzung, wie das Formanilid selbst und überhaupt alle Formyl-derivate der primären aromatischen Amine. Bekanntlich spaltet Formanilid schon durch einmalige Destillation Wasser und Kohlenoxyd ab und verwandelt sich durch längeres Kochen fast vollständig in Anilin und Benzonitril resp. Isocyanphenyl. Seine Alkyl-derivate verhalten sich ganz ähnlich; sie besitzen immer nach der ersten Destillation einen mehr oder weniger starken Carbylamingeruch. Zu gleicher Zeit sinkt bei jeder neuen Destillation ihr Siedepunkt, indem das Destillat immer grössere Mengen freier Base enthält. Die Zersetzung erfolgt also nach zwei Richtungen, einerseits in Kohlenoxyd und Alkylanilin, andererseits in Alkohol und Benzonitril resp. Isocyanphenyl.

Dieser Umstand macht, dass die Alkylformanilide einer wiederholten Rectification nicht unterworfen werden dürfen, und dass es nicht möglich ist, sie durch fractionirte Destillation von den letzten Spuren von Nitrilen und Aminen zu befreien. Dies ist wohl die Ursache, weshalb die Elementaranalysen dieser Körper uns constant 0.1 bis 0.5 pCt. Kohlenstoff mehr ergaben als die Theorie es verlangt.

Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali oder concentrirter Salzsäure werden die Alkylformanilide sehr leicht verseift. Wir haben die Siedepunkte der so erhaltenen Monoalkylaniline und ihrer Acetyl-derivate von Neuem bestimmt, weil die Angaben über dieselben nach den verschiedenen Autoren zwischen ziemlich weiten Grenzen variiren.

Im Folgenden sind die Resultate unserer Untersuchung kurz niedergelegt. Die Siedepunktbestimmungen geschahen mit einem Geissler'schen Thermometer, welches nach Crafts mittelst Naphthalin, Phtalsäureanhydrid und Benzophenon corrigirt wurde und dessen Quecksilbersäule bei jeder Bestimmung ganz im Dampfe tauchte. Die specifischen Gewichte beziehen sich auf Wasser von 4°.

Methylformanilid. — Das Methylformanilid ist bereits von Pinner¹⁾ durch Einwirkung von Methylanilin auf Formimidoäther, und von Norton und Livermore (l. c.) durch Einwirkung von Methyljodid auf Natriumformanilid dargestellt worden. Die von diesen Autoren angegebenen Siedepunkte sind 243—244°, resp. 250°. Wir haben es durch Behandlung von Formanilid mit Methyljodid oder Methylchlorid bei Gegenwart von Kalihydrat, als ein farbloses, dickflüssiges Oel erhalten, welches unter 716 mm Druck bei 253° siedet, und bei 18° das spec. Gewicht 1.097 besitzt.

	Berechnet	Gefunden
C	71.11	71.46 pCt.
H	6.67	6.69 »

Nach Norton und Livermore soll das Methylformanilid in einem Kältegemisch erstarren und dann bei 12.5° schmelzen. Wir konnten diese Thatsache nicht beobachten; sowohl das nach unserem Verfahren erhaltene, als das nach der Hepp'schen Methode zur Vergleichung dargestellte Methylformanilid, blieb nach halbtägigem Stehen in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz flüssig.

Das aus demselben gewonnene Methylanilin zeigte den Siedepunkt 191° (Barometerstand 712 mm); derjenige des Methylacetanilids wurde unter demselben Druck bei 253° gefunden.

Aethylformanilid, aus Formanilid und Aethylbromid bereitet, bildet ein farbloses Oel, welches unter 728 mm bei 258° siedet und dessen spec. Gewicht 1.063 bei 16° beträgt.

	Berechnet	Gefunden
C	72.48	72.60 pCt.
H	7.38	7.49 »

Beobachteter Sdp. des Aethylanilins: 203.5° (Bar. 712 mm).

Beobachteter Sdp. des Aethylacetanilids: 258° (Bar. 731 mm).

(Nölting²⁾ giebt 255 — 257°, Reinhardt und Staedel³⁾ 248 — 250° an.)

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1652.

²⁾ Mon. scient. 1883, 93.

³⁾ Diese Berichte XVI, 30.

Norm. Propylformanilid, aus Formanilid und Propylbromid, zeigte den Siedepunkt 267° bei 731 mm Druck, und das spec. Gew. 1.044 bei 16° .

	Berechnet	Gefunden
C	73.62	73.90 pCt.
H	7.98	7.80 »

Das Propylanilin destillirt bei 219.5° (Bar. 716 mm) und besitzt das spec. Gew. 0.949 bei 18° . O. Döbner und W. v. Miller¹⁾, welche diese Base als Nebenproduct bei der Darstellung des Aethylmethylchinolins aus Anilin und Propionaldehyd erhalten haben, geben an, dass sie durch salpetrige Säure in ein krystallinisches Nitrosamin übergeführt wird. Wir haben dagegen gefunden, dass das Nitrosamin des Propylanilins, wie alle Nitrosamine der Alkylaniline, ein gelbes Oel darstellt, welches nach langem Stehen in einer Kältemischung keine Neigung zur Krystallisation zeigt.

Das Propylacetanilid destillirte constant bei 266° (Barometerstand 712 mm) und erstarrte sofort in der Vorlage zu einer blendend weissen Masse. Aus Ligroïn oder Aether krystallisirt es in Form grosser hexagonaler Tafeln, deren Schmelzpunkt wir bei $47-48^{\circ}$ fanden ($46-48^{\circ}$ nach Nölting (l. c.), 56° nach Claus und Roques²⁾).

Isopropylformanilid (aus Formanilid und Isopropylbromid). Siedepunkt $261-263^{\circ}$ unter 720 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	73.62	73.79 pCt.
H	7.98	7.77 »

Das daraus durch Verseifung gewonnene, und noch nicht beschriebene Isopropylanilin stellt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit dar, deren Siedepunkt bei $209-210^{\circ}$ (Bar. 712 mm) liegt. Es bildet ein öliges Nitrosamin und ein in dicken gelbrothen Prismen krystallisirtes Chloroplatinat.

Das Isopropylacetanilid destillirt unter demselben Druck bei $262-263^{\circ}$, und erstarrt in der Kälte. Aus Ligroïn umkrystallisirt, bildet es grosse, durchsichtige Tafeln, welche bei 39° schmelzen, und einen starken, an Campher erinnernden Geruch besitzen.

Isobutylformanilid, aus Formanilid und Isobutylbromid, siedet unter 731 mm bei 274° .

	Berechnet	Gefunden
C	74.58	74.67 pCt.
H	8.47	8.13 »

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1717.

²⁾ Diese Berichte XVI, 912.

Das Isobutylanilin ist von Gianetti¹⁾ und von Nölting (l. c.) dargestellt worden. Ersterer führt den Siedepunkt 242° (uncorr.) und das spec. Gewicht 0.9262 bei 15° an; letzterer hat den Siedepunkt 225—227° beobachtet. Wir haben gefunden, dass das Isobutylanilin bei 229—230° (Bar. 716°) destillirt und das spec. Gew. 0.940 bei 18° besitzt.

Das Isobutylacetanilid haben wir als ein dickflüssiges, farbloses Oel erhalten, welches bei 272—273° (Bar. 712 mm) siedet und in einer Kältemischung nicht erstarrt.

Isoamylformanilid, aus Formanilid und Amylbromid, krytallisirt bei —12° nicht und siedet unter 728 mm Druck bei 285° bis 286°. Sein spec. Gewicht ist 1.004 bei 16°.

	Berechnet	Gefunden
C	75.40	75.85 pCt.
H	8.90	8.86 »

Der Siedepunkt des Isoamylanilins wird von Spady²⁾ bei 242—244° (uncorr.), und von A. W. Hofmann³⁾ bei 258° angegeben. Wir haben eine Zahl beobachtet, die mit der ersteren fast zusammenfällt, nämlich 244.5° (uncorr.) unter 712 mm Druck, und 252.5° (Therm. ganz im Dampfe) unter 730 mm. Uebrigens zeigte der Körper alle von Spady angeführten Reactionen. Sein spec. Gewicht haben wir bei 15° zu 0.928 bestimmt.

Das Isoamylacetanilid ist ein farbloses Oel, welches nicht zum Erstarren zu bringen ist, und bei 287° (Bar. 730 mm) siedet.

Benzylformanilid. Diese Verbindung suchten wir durch Einwirkung von Benzylchlorid und Kalihydrat auf Formanilid darzustellen. Die Reaction vollzog sich ganz in derselben Weise wie in den übrigen Fällen; er erfolgte eine reichliche Abscheidung von Chlorkalium und nach Abdestilliren des Alkohols blieb ein schweres grünes Oel zurück, welches offenbar das gesuchte Benzylformanilid darstellte. Als wir es aber bei gewöhnlichem Atmosphärendruck zu destilliren versuchten, trat sofort eine heftige Zersetzung ein, und entwich Kohlenoxyd in grosser Menge. Alsdann destillirte, bei einer über 360° liegenden Temperatur ein dickes Oel über, welches in der Kälte erstarrte und sich als Benzylanilin erwies (Schmelzpunkt der Base 34°, ihres Nitrosamins 57°). Aus diesem Versuche geht hervor, dass das Benzylformanilid bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar ist.

¹⁾ Gazz. chim. ital. XII, 266.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3376.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 74, 153.

In folgender Tabelle stellen wir die Siedepunkte der Monoalkylaniline sowie ihrer Formyl- und Acetyl-derivate (Therm. in D.) noch einmal zusammen. Um die angegebenen, meist bei niedrigem Barometerstand beobachteten Siedepunkte besser vergleichen zu können, haben wir sie, entsprechend den Angaben von Crafts¹⁾ auf 760 mm Druck umgerechnet und der Berechnung den für Anilin gegebenen Werth H zu Grunde gelegt.

Der Siedepunkt des Acetanilids liegt nach Williams²⁾ bei 295° (Bar. 755 mm), und ist diese Angabe offenbar nicht corrigirt. Bei unseren Versuchen ging das Acetanilid unter niedrigem Barometerdruck uncorrigirt bei ungefähr 292° über. Mit einem Thermometer, dessen Faden vom Dampfe umspült war, fanden wir aber, dass es unter 725 mm 2.3° niedriger siedet als Benzophenon. Bei diesem Druck liegt also der Siedepunkt des Acetanilids bei 301.5°, und für 760 mm berechnet, bei 303.8°.

		Formyl- derivat	Acetyl- derivat
Anilin	184	294	304
Methylanilin	193.5	255.5	256
Aethylanilin	206	260	260
Norm. Propylanilin	222	269	269
Isopropylanilin	212—213	263—265	265
Norm. Butylanilin	(237) ³⁾	—	(276—278) ³⁾
Isobutylanilin	231—232	276	275—276
Isoamylanilin	254.5	287—288	289

Genf. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XX, 709.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 131, 288.

³⁾ Kahn, diese Berichte XVIII, 3365; 235° unter 720 mm und 273—275° unter 718 mm, wahrscheinlich uncorrigirt.