

Kohlenstoff-Wasserstoffgehalt des exsiccatorgetrockneten Substanz:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	60.25	60.28 pCt.
Wasserstoff	7.11	6.97 »

Löslichkeit des Oxalats in Wasser und Weingeist bei Siedhitze viel grösser als in der Kälte.

*m* - Acetamidoisobutylbenzol,  $C_{10}H_{13} \cdot NHC_2H_5O$ .

Die Metabase und Essigsäureanhydrid reagiren unter starker Erwärmung. Durch Wasserbadtemperatur wurde die Einwirkung vollständig gemacht.

Die neue Acetylverbindung gestand beim Erkalten zu einer weissen blätterigen Krystallmasse, welche aus kochendem Wasser in silberweissen, glänzenden Blättern vom constanten Schmelzpunkt  $101^{\circ}$  anschoss.

Analyse schwefelsäuregetrockner Substanz:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.39	75.29 pCt.
Wasserstoff	8.90	9.18 »

Das acetylierte Amidoisobutylbenzol wird auch von kochendem Wasser nicht gerade reichlich aufgenommen, löst sich aber schon in der Kälte leicht in Alkohol, Aether und namentlich in Benzol.

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

#### 546. Carl Gelzer: Ueber Derivate des *p*-Amidoisobutylbenzols. II.

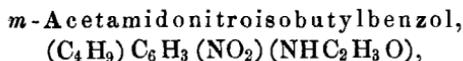
(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

In der vorhergehenden Mittheilung habe ich unter anderem der Ueberführung des *p*-Amidoisobutylbenzols schliesslich in die isomere Metabase gedacht und einige Abkömmlinge derselben, so die Acetylverbindung besprochen.

Beim Nitriren des Metaacetyloluids scheint die Nitrogruppe den zwischen der Methyl- und Acetamidgruppe befindlichen Wasserstoff zu ersetzen und also zu beiden Gruppen in Orthologie zu treten<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Beilstein's Lehrbuch, II. Aufl., 328.

Conforme Substituentenstellung musste wohl auch für das un-  
schwer erhältliche



angenommen werden.

Die Acetylverbindung der *m*-Base wurde genau ebenso nitriert wie früher diejenige der *p*-Base und verlief die Reaction auch in gleicher Weise.

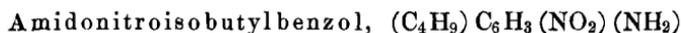
Beim Vermischen der sauren Flüssigkeit mit Eiswasser schieden sich reichlich hellgelbe Flocken aus, welche gewaschen, und durch Krystallisation aus verdünntem warmem Weingeist in Form feiner gelber Nadelchen vom Schmelzpunkt  $105.5^{\circ}$  erhalten wurden.

Die Analyse stimmte auf obige Formel:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	61.02	61.10 pCt.
Wasserstoff	6.78	6.79 »

Der Acetamidonitrokörper löst sich leicht in Weingeist, Benzol und Aether, dagegen in Wasser auch bei Siedhitze nur sehr wenig.

Durch Aetzkali wird er in seiner alkoholischen Lösung leicht in



übergeführt.

Auf Zusatz des Aetzkalis (berechnete Menge alkoholischer Lauge) färbt sich die gelbe Lösung sofort tief brannroth. Sie wurde behufs völliger Durchführung der Reaction ca. 30 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit überschüssigem Wasser vermischt. Reichliche Ausscheidung rothgelber Krystallblätter. Ich erhielt sie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist von hellgelber Farbe mit dem constanten Schmelzpunkt  $124^{\circ}$ .

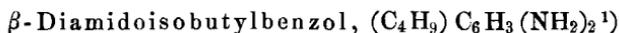
Analysenergebiss nach Erwartung:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	61.85	61.55 pCt.
Wasserstoff	7.23	7.12 »

Löslichkeit des Metaamidonitroisobutylbenzols in Wasser bei Siedhitze reichlich, in der Kälte sehr gering. Weingeist, Aether oder Benzol lösen es leicht.

Gleich dem Paraamidonitroisobutylbenzol ist auch der isomere Metaamidokörper eine nur schwache Base; seine Salze sind ebenfalls leicht löslich, krystallisiren nur schwer und wurden deshalb nicht weiter untersucht.

Warme concentrirte Salzsäure und Zinnsalz führen das Amido-  
nitroisobutylbenzol in ein:



über. Doch schied sich auch unerquickliche dunkle Substanz aus.  
Die wenig gefärbte Lösung wurde entzint (mitteltst Zink), alkalisch  
gemacht und ausgeäthert. Der Aether liess eine gelblichrothe, stellen-  
weise rosafarbene, strahlige Masse zurück, welche bei Luftzutritt rasch  
dunkelte. Sie wird von Wasser, Alkohol, Aether und Benzol reich-  
lich bis leicht gelöst, oxydirt sich aber in diesen Lösungsmitteln.

Die concentrirte alkoholische Lösung liefert farblose, übrigens an  
der Luft sich bald färbende Blätter vom Schmelzpunkt  $109^\circ$ . Be-  
ständigeres noch gleich schmelzendes Präparat kann, wie spätere Ver-  
suche ergaben, unschwer durch Sublimation erhalten werden.

Die Darstellung der  $\beta$ -Diamidobase ist der vielen Durchgangs-  
verbindungen wegen mühsam und die Ausbeute überdiess spärlich.

Auf eine Analyse des neuen Diamidoisobutylbenzols wurde ver-  
zichtet, da seine Zusammensetzung aus derjenigen der



und anderer Derivate mit Sicherheit folgt.

Vereinigte, concentrirte, warme Lösungen der  $\beta$ -Base und von  
Oxalsäure setzen beim Erkalten reichlich weisse, verflachte und fächer-  
artig vereinigte Nadeln ab.

Analysenergebniss mit exsiccatorrockener Substanz:

	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$	Gefunden
Kohlenstoff	63.16	62.95 pCt.
Wasserstoff	8.14	8.11 »

Löslichkeit des Oxalats namentlich in siedendem Wasser gross,  
in kaltem, absolutem Alkohol ziemlich gering, in heissem beträchtlich,  
aber in Aether so zu sagen null.

Mit Orthodiketonen reagirt das  $\beta$ -Diamidoisobutylbenzol wie ein  
Orthodiamin:



Die alkoholische Lösung des  $\beta$ -Diamins scheidet auf Zusatz einer  
Eisessiglösung des Phenanthrenchinons warzig gruppirte, grüngelbe  
Nädelchen ab. Durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem,

<sup>1)</sup>  $\beta$ -Diamidoisobutylbenzol geheissen zum Unterschied vom früher be-  
sprochenen Diamidoisobutylbenzol.

heissem Weingeist erhielt ich nur noch lichtgelbe Warzen aus solchen Krystallen, welche in Schnüren auf der Mutterlauge ruhten oder an den Gefässwandungen haften.

Die neue Verbindung sintert von  $123^{\circ}$  an, schmilzt aber auf einmal bei  $144^{\circ}$ . Dem früher beschriebenen Phenanthroisobutylphenazin kommt der nur wenig höhere Schmelzpunkt  $146^{\circ}$  zu, aber es krystallisiert nie in der eben mitgetheilten, ganz charakteristischen Weise.

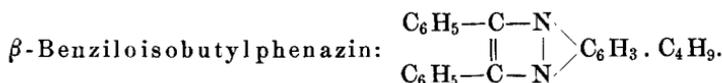
Nach Analysenergebniss war übrigens ein gleich zusammengesetzter Körper entstanden:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	85.71	85.38	85.33 pCt.
Wasserstoff	5.95	5.65	6.32 »

Das  $\beta$ -Phenanthroisobutylphenazin wird von kochendem Wasser nur spärlich, dagegen von warmem Alkohol, von Aether oder Benzol leicht aufgenommen.

In concentrirter Salpetersäure löst es sich mit braunrother, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv scharlachrother Farbe. Letztere Reaction ist sehr empfindlich und tritt schon durch Spuren ein.

Wasser scheidet aus den sauren Lösungen das unveränderte Phenazin aus. Schmelzpunkt wie zuvor  $144^{\circ}$ .



Vermischte Lösungen des  $\beta$ -Diamidoisobutylbenzols und Benzils in Alkohol, bezw. in Eisessig, secernieren braungelbe, verfilzte Nadelchen. Durch wiederholte Krystallisation wurden lichtgelbe, sehr kleine Prismen erhalten. Sie schmelzen constant bei  $96^{\circ}$  oder um  $48^{\circ}$  niedriger als das früher besprochene Benziloisobutylphenazin.

Die Analyse stimmte auf überstehende Formel:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	85.21	85.10 pCt.
Wasserstoff	6.51	6.19 »

Das  $\beta$ -Benziloisobutylphenazin löst sich in kaltem Alkohol wenig, in kochendem relativ reichlich und leicht in Aether und Benzol.

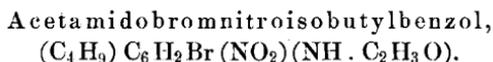
Durch concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure wird es aufgenommen, aber durch reichlich zugesetztes Wasser in weissen Flocken vom Schmelzpunkt  $96^{\circ}$  wieder gefällt.

Als Derivate des *m*-Amidoisobutylbenzols sind nur 2 Orthodiamine:

- I.  $\text{C}_4\text{H}_9 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 3$  und
- II.  $\text{C}_4\text{H}_9 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$  denkbar.

Letztere Verbindung ist aus dem *p*-Amidoisobutylbenzol erhalten worden, und es kommt somit dem davon verschiedenen, aus dem *m*-Amidoisobutylbenzol dargestellten Orthodiamin die Formel I. zu.

Ohne weiteres nun folgen die Structurformeln der Condensationsproducte dieses Amins ( $\beta$ -Amins) mit dem Benzil und Phenanthrenchinon.



Acetamidobromisobutylbenzol wurde nach und nach in eisgekühlte Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1.45 eingetragen. Es löste sich unter rothbrauner Farbe rasch auf. Vorsichtiges Operiren vorausgesetzt, entsteht kein Untersalpetersäuredampf. Die in überschüssiges Eiswasser gegossene Lösung scheidet ein gelbrothes, schweres Oel aus, welches bald dickflüssig, aber nicht fest wurde. Der Versuch vielleicht aus Weingeist gute Krystalle zu erhalten, brachte, von etlichen efflorescirten rothen Nadeln abgesehen, nur einen dicken Brei aus Oel und undeutlich krystallisirter Substanz. In derartigen Brei verwandelte sich allmählig auch die aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällte, zunächst ölige Substanz. Niedrige Temperatur befördert sehr die Breibildung. Der auf unglasirte Porcellanplatten gestrichene Brei schied sich bald in aufgesogene syrupöse Theile und in einen festen, gelben, doch an der Luft roth anlaufenden, aromatisch riechenden Körper. Dieser wurde aus Aether-Petroläther umkrystallisirt und so in lichtgelben, nun geruchlosen, kleinen rhombischen Tafeln erhalten, welche bei constant 144° schmelzen.

Die Analyse stimmte auf die erwartete Formel: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	45.71	45.60 pCt.
Wasserstoff	4.76	4.90 »
Brom	25.40	25.76 »

Das Acetamidonitrobromisobutylbenzol ist in kochendem Wasser nicht unlöslich, in Alkohol, Aether oder Benzol löst es sich in der Kälte ziemlich leicht, bei Siedhitze sehr leicht.

Ich versuchte nun, obige Acetamidonitrobromverbindung (behufs Feststellung ihrer Constitution) auch durch Bromirung des *p*-Acetamidonitroisobutylbenzols in Eisessiglösung darzustellen. Brom allein wirkte in der Kälte nicht ein. Bei Hinzunahme von Jod (Halogenüberträger) und Erhitzen unter Rückfluss trat eine ziemlich durchgreifende Reaction ein. Nähere Untersuchung ergab die Abspaltung von Isobutylgruppen, resp. die Bildung von Isobutylbromür und Isobutyljodür (Siedepunkte 91 und 121—122°), sowie namentlich diejenige eines gelbrothen, in grossen hexagonalen Prismen krystallisirenden

Körpers. Doch lieferte die Analyse verschiedener Präparate nur ungenügend stimmende Resultate, welche auf eine wechselnde Mischung von Acetamidonitromonobrom- und Acetamidonitrodibromisobutylbenzol hinwiesen.

Amidonitrobromisobutylbenzol,  $(C_4H_9)C_6H_2Br(NO_2)(NH_2)$ .

Zur lichtgelben alkoholischen Lösung des Acetamidonitrobrombenzols wurde alkoholische Kalilauge gesetzt. Sofortiger Farbumschlag ins Tiefbraunrothe. Das Reactionsgemisch wurde nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit überschüssigem kaltem Wasser vermischt. Rothcs Oel ausgeschieden. Ich habe dieses im Scheidetrichter gesondert, dann mit Wasserdampf behandelt. Es ging hellgelb über, färbte sich an der Luft bald roth und erstarrte zu langen Nadeln. Statt mit Wasserdampf kann im Wasserstoffstrom oder im Vacuum destillirt werden. Beim Erkalten bildete das Destillat Krystalle wie oben. Ihr Schmelzpunkt in Gleichem  $69.5^{\circ}$ .

Analysenergebniss:

	Ber. für $C_{10}H_{13}BrN_2O_2$	Gefunden
Kohlenstoff	43.95	43.60 pCt.
Wasserstoff	4.76	4.78 »

Das Amidonitrobromisobutylbenzol siedet nicht ohne Zersetzung von  $278-280^{\circ}$  (Thermometernormalstand) und lässt einen dunkeln erheblichen Rückstand. Bei der Destillation im Wasserstoffstrom ist die Zersetzung fast Null. Löslichkeit des Amidonitrobromkörpers auch in kochendem Wasser sehr gering, aber gross in Alkohol, Aether und Benzol. Basische Eigenschaften beinahe Null.

Diamidobromisobutylbenzol,  $(C_4H_9)C_6H_2Br(NH_2)_2$ .

Die gelbe Lösung des Amidonitrobrombenzols in concentrirter Salzsäure entfärbt sich vollständig bei einstündigem Erhitzen mit der berechneten Menge Zinnsalz. Im Weitern wurde das Zinn durch Zink verdrängt und die alkalisch gemachte Lösung ausgeäthert. Der Aether liess eine weisse, strahlig-krystallinische Substanz zurück. Sie wurde durch Wiederaufnahme in Aether und freiwilliges Abdunsten der Lösung in weissen, feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt  $85.5^{\circ}$  erhalten. Die neue Verbindung sublimirt nur unter starker Verkohlungs gleichfalls in weissen, glänzenden Nadelchen noch mit demselben Schmelzpunkt. Sie ist jetzt luftbeständig geworden. Nicht sublimirtcs Präparat wird im Contact mit der Luft bald roth, dann braun.

Die Diamidoverbindung löst sich auch in heissem Wasser nur sehr schwierig, aber leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Besonders die alkoholische Lösung färbt sich rasch tiefrothbraun.

Eisenchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base Braunrothfärbung. Chlorkalk fällt aus ihr gelbe Oeltröpfchen. Platinchlorid bewirkt unter Braun- bis Schwarzfärbung Zersetzung.

Da sublimirte Base nur äusserst mühsam zu erhalten ist und anderes Präparat sich zu rasch oxydirt, so habe ich das Diamidobromisobutylbenzol als solches nicht durch unmittelbare Analyse, sondern durch die Untersuchung einiger Derivate nachgewiesen.

Oxalsaures Salz,  $[C_{10}H_{11}Br(NH_2)_2]_2H_2C_2O_4$ .

Dargestellt durch Vermischen seiner Bestandtheile in alkoholischer Lösung. Bildet weisse, aus Nadelchen zusammengesetzte Flocken.

Brombestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Brom	27.78	27.77 pCt.

Das Oxalat ist auch in warmem Wasser spärlich, im Aether und Benzol sehr wenig, in kochendem Alkohol ziemlich ausgiebig löslich.

Pikrinsaures Salz,  $C_{10}H_{11}Br(NH_2)_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Vereinigte Lösungen des Diamidobromisobutylbenzols und von Pikrinsäure in warmem Weingeist scheiden dieses Salz in gelben Nadelchen aus, welche noch aus heissem Wasser umkrystallisirt, übrigens mit nicht verändertem Aussehen erhalten wurden.

Pikrinsäuregehalt des schwefelsäuretrockenen Präparats:

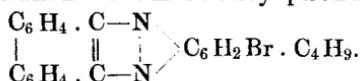
	Ber. für obige Formel	Gefunden
Pikrinsäure	65.33	65.52 pCt.

Löslichkeit des Pikrats in warmem Wasser, Weingeist und noch mehr in Aether sehr erheblich. Beim Erhitzen auf Platinblech brennt es mit gelbrother, stark russender Flamme ab.

Das Mononitroderivat des Metabrom-*p*-acetoluids enthält die Nitrogruppe in Orthostellung zum Acetylamid. Nach aller Wahrscheinlichkeit war das mononitrirte *p*-Acetamido-*m*-bromisobutylbenzol ganz ebenso constituirt, und musste die aus ihm dargestellte Diamidobase hiernach eine Orthobase sein.

Der glatte Uebergang des Diamidobromisobutylbenzols mit Orthodiketonen in phenazinartige Körper bestätigte durchaus diese Annahme.

Phenanthrobromisobutylphenazin:



Diamidobrombase in alkoholischer Lösung und Phenanthrenchinon in Eisessig wurden vermischt, dann etwas Wasser zugesetzt. Reichliche, wenig gefärbte, krystallinische Ausscheidung. Die Ausscheidung

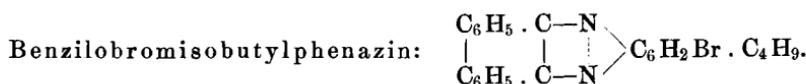
krystallisirte aus kochendem Weingeist in schwach gelblichen, feinen Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 153.5°.

Analysenbefund:

	Ber. für $C_{24}H_{19}BrN_2$	Gefunden
Kohlenstoff	69.39	69.32 pCt.
Wasserstoff	4.58	4.79 »

Das Phenanthrobromisobutylphenazin löst sich wenig in kaltem, reichlich in kochendem Alkohol, sehr leicht in Benzol und Aether.

Concentrirte Mineralsäuren und besonders schön Schwefelsäure nehmen es unter rother Farbe auf. Durch reichlich zugesetztes Wasser wird es wieder gefällt. (Schmelzpunkt wie vordem.)



Zu Benzil in Eisessiglösung gab ich die berechnete Menge in Alkohol gelöster Base. Bald darauf war eine Krystallisation aus central gruppirten, rein weissen Nadelchen entstanden. Sie löste sich in kochendem Alkohol und schoss daraus gleich beschaffen wieder an. Schmelzpunkt der Krystalle constant 172°.

Ihre Analyse stimmte auf obige Formel:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	69.07	69.39 pCt.
Wasserstoff	5.03	5.12 »

Die Löslichkeitsverhältnisse des Benzilobromisobutylphenazins gleichen durchaus denen der entsprechenden Phenanthrenchinonverbindung. Seine Lösungen in concentrirten Mineralsäuren sind gelbroth gefärbt.

#### Dibromisobutylbenzol, $C_{10}H_{12}Br_2$ .

Brom allein wirkt auf das *m*-Bromisobutylbenzol in der Kälte nicht und beim Erwärmen nur langsam ein.

Auf Zusatz von Jod (2 pCt. vom Gewicht des Broms) begann sofort eine lebhaft Bromwasserstoffentwicklung. Sie hielt ein paar Stunden an und ist schliesslich auf dem Wasserbad zu Ende geführt worden. Ich erhielt ein rothbraunes, schweres Oel, welches nach einander mit Natronlauge extrahirt, mit Wasserdampf destillirt und mittelst Aether gesondert wurde. Nunmehr war es nur noch hellgelb gefärbt. Das Oel destillirte unzersetzt und ohne einen nennenswerthen Rückstand zu lassen von 276—277° (Thermometernormalstand; Barometerstand 718 mm).

Sein Bromgehalt stimmte auf denjenigen für ein zweifach gebromtes Isobutylbenzol:  $C_6H_3Br_2 \cdot C_4H_9$ .

	Berechnet	Gefunden
Brom	54.79	54.53 pCt.

Das Dibromisobutylbenzol wird, von Wasser abgesehen, durch die üblichen Solventien leicht gelöst.

Ausbeute an Dibromkohlenwasserstoff auf 10 g Monobromisobutylbenzol 11 g, d. s. 80 pCt. der theoretischen Menge.

1 : 3 : 5 Dibrombenzoësäure.

Meine Aufgabe war nun, die nähere Constitution des Dibromisobutylbenzols zu ermitteln. Ich suchte daher diesen Körper in eine Dibrombenzoësäure von bekannter Constitution überzuführen.

Nach einigen Misserfolgen habe ich das Dibromisobutylbenzol mit überschüssiger Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1.20 vier Stunden auf ungefähr 250° erhitzt. Hoher Druck im Versuchsrohr. Das Oel war verschwunden und hatten sich an dessen Stelle in grünlicher Flüssigkeit hellgelbe Nadelchen<sup>1)</sup> eingefunden, welche abfiltrirt, gewaschen und durch Krystallisation aus verdünntem Weingeist farblos erhalten wurden. Dieser Körper, eine ausgesprochene Säure löste sich auch in kochendem Wasser nicht reichlich und fiel beim Erkalten in weissen Flocken aus. Er sublimirte unschwer zu kleinen, flachen, benzoësäureartigen Nadeln. Vordem schmolz er bei 208° und nun bei 209°.

Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt:

	Berechnet für Dibrombenzoësäure	Gefunden
Kohlenstoff	30.00	30.30 pCt.
Wasserstoff	1.43	1.85 »

Die obige Säure ist wohl identisch mit der von Richter<sup>2)</sup> aus Metadibrombenzol (unter Bereitung einer nitrirten Durchgangsverbindung und Einwirkung von alkoholischem Cyankalium auf dieselbe) dargestellten Dibrombenzoësäure vom Schmelzpunkt 209°.

Nevile und Winther<sup>3)</sup> gewannen eben diese Säure bei der Oxydation eines aus gebromten Toluidinen bereiteten Dibromtoluols.

Sie wird übereinstimmend als 1 : 3 : 5 Dibrombenzoësäure bezeichnet.

Nach dem Uebergang in die symmetrische Dibrombenzoësäure ist mein Dibromisobutylbenzol ebenfalls ein symmetrisches Trisubstitutionsderivat des Benzols, gemäss Ausdruck:



<sup>1)</sup> Nicht immer verlief, trotz anscheinend völlig identischen Verfahrens, die Oxydation des Dibromkohlenwasserstoffes so glatt wie hier. Andere Male war neben dem krystallinischen Körper auch dunkle, schmierige Substanz entstanden und nahm die Ausbeute an jenem sehr ab.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1423.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 967.

Noch einige Worte über die

Darstellung des *p*-Amidoisobutylbenzols im Autoklav.

Da das übliche Verfahren, Amidoisobutylbenzol aus salzsaurem Anilin und Isobutylalkohol unter Verschluss in Glasröhren zu bereiten, nur für Arbeiten in kleinem Maassstabe sich eignet, überdies Röhren nicht selten platzen, so habe ich die für die mitgetheilten Versuche gebrauchte Base in einem Autoklav dargestellt. Die Dichtung desselben geschah unter Einfügung eines Bleiringes.

Der Autoklav, welcher leicht bis über ein Kilo der erfordernten Stoffe fassen konnte, wurde in einem mit Thermometer versehenen Oelbade ziemlich langsam, schliesslich bis auf 310° (Oelbadtemperatur) erhitzt. Bei dieser Temperatur erreichte der Druck maximal 23 bis 24 Atmosphären. Er ging dann langsam, in ca. 9 Stunden, auf 18 bis 15 Atmosphären hinunter.

Das erkaltete Reactionsproduct bildete einen braungelben, dicken Brei mit krystallinischen Theilen. Abermaliges Erhitzen während 6 bis 9 Stunden auf 310° brachte nur wieder 15—18 Atmosphären Druck. Der Inhalt des Autoklavs bestand nunmehr aus einer blätterigkrystallinischen gelben Masse, welche nach den Angaben von Merz und Gasirowski<sup>1)</sup> weiter verarbeitet wurde.

Ich erhielt z. B. auf 600 g salzsaures Anilin und 300 g Isobutylalkohol 403 g reines Amidoisobutylbenzol, andererseits auf 660 g und 350 g der beiden ersten Substanzen 454 g isobutylierte Base, das sind ca. 61—62 pCt. der theoretischen Menge.

#### Zusammenfassung.

Hauptzweck der Untersuchung war, im Anschluss an früher, diese Berichte XX, 3254, besprochene Versuche zu ermitteln: ob die Substitutionsprocesse am *p*-Amidoisobenzol und am *p*-Toluidin durchweg übereinstimmend, an correspondirenden chemischen Orten stattfinden.

Ergebnisse der Versuche:

Gleiche Moleküle Acetamidoisobutylbenzol und Brom lieferten glatt:

Acetamidobromisobutylbenzol,  $(C_4H_9)C_6H_3Br(NHC_2H_3O)$ .

Grosse, weisse, silberglänzende Blätter. Schmelzpunkt 153°. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure u. s. w. erhalten:

Amidobromisobutylbenzol,  $(C_4H_9)C_6H_3Br(NH_2)$ .

Citronengelbes, schweres Oel von aromatischem Geruch. Destillirt nicht ohne Zersetzung bei 264—265°, ist aber im Vacuum und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1009.

im Wasserstoffstrom unverändert flüchtig. Bildet gut krystallisirende Salze.

Die Behandlung des Amidobromisobutylbenzols in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure lieferte:

Bromisobutylbenzol,  $(C_4H_9)C_6H_4Br$ .

Lichtgelbes, aromatisch riechendes Oel. Destillirt leicht mit Wasserdämpfen. Siedet bei 231—232°. Durch Salpetersäureoxydation daraus erhalten:

*m*-Brombenzoesäure.

Schmelzpunkt 154°. Desgleichen stimmen übrige Eigenschaften. Hiernach ist:

- a) obiger Bromkohlenwasserstoff eine Metaverbindung, und
- b) stehen das Brom und Amid des Amidobromisobutylbenzol an Orthoorten zu einander.

a)  $C_4H_9 : Br = 1 : 3$ ;    b)  $C_4H_9 : Br : NH_2 = 1 : 3 : 4$ .

Aus dem Amidonitroisobutylbenzol wurde nach üblichem Verfahren bereitet:

Nitroisobutylbenzol,  $(C_4H_9)C_6H_4(NO_2)$ .

Oeliges Liquidum. Riecht penetrant aromatisch. Dunkelt beim Aufbewahren. Siedet unzersetzt bei 250—252°. Verwandelt sich durch Oxydation in

*m*-Nitrobenzoesäure.

Gehört auch hiernach zu den Metaverbindungen. Kochende Lauge und Amidonitroisobutylbenzol liefern unter Ammoniak-Entwicklung:

*m*-Nitro-*p*-isobutylphenol,  $(C_4H_9)C_6H_3(NO_2)(OH)$ .

Rothc, hygroskopische Nadeln. Mit Wasserdämpfen relativ leicht flüchtig. Schmelz- und Siedepunkt 95° und 289—290°.

Durch Reduction des *m*-Nitrokohlenwasserstoffs dargestellt:

*m*-Amidoisobutylbenzol,  $(C_4H_9)C_6H_4(NH_2)$ .

Lichtgelbes, ähnlich wie *p*-Amidoisobutylbenzol riechendes Oel. Siedet bei 229°. Dunkelt rasch an der Luft. Zeigt bemerkenswerthe Farbenreactionen. Ausgesprochen basische Eigenschaften. Salze krystallisiren leicht. Dargestellt:

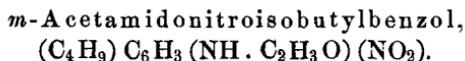
Salzsaures Salz, Platindoppelzalz und oxalsaures Salz  
 $C_{10}H_{15}N \cdot HCl$      $(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$      $C_{10}H_{15}N \cdot C_2H_2O_4$ .

Die *m*-Amidobase und Essigsäureanhydrit bilden leicht:

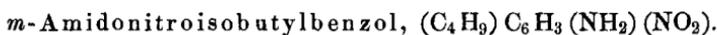
*m*-Acetamidoisobutylbenzol,  $(C_4H_9)C_6H_4(NHC_2H_3O)$ .

Glänzende, silberweisse Blätter. Schmelzpunkt 101° (um 68° unter demjenigen des isomeren *p*-Körpers).

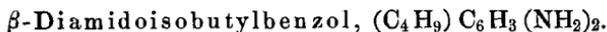
Durch Nitrirung daraus erhalten:



Gelbe, bei 105.5° schmelzende Nadeln. Bei Verseifung entsteht:

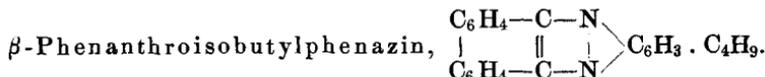


Lichtgelbe Krystallblätter vom Schmelzpunkt 124°. Bildet leicht lösliche, wenig charakteristische Salze. Reduktionsmetamorphose liefert:

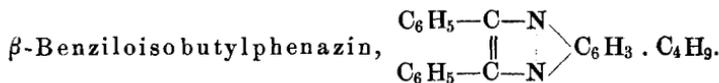


Krystallisirt in farblosen Blättern. Schmelzpunkt 109°. Base verändert sich rasch an der Luft. Nach Sublimation viel beständiger. Salze krystallisiren. — Analysirt Oxalat  $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{NH}_2)_2]_2 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ .

Die  $\beta$ -Diamidobase condensirt sich leicht mit Orthodiketonen, so mit Phenanthrenchinon und Benzil:

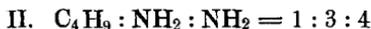


Grünlich gelbe, central gruppirte Nadeln. Schmelzpunkt 144°. Sind säurefest. Lösung in concentrirter Schwefelsäure auch bei Spuren intensiv kirschroth gefärbt:



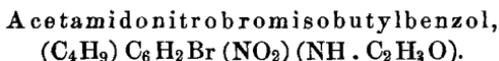
Krystallisirt aus Weingeist in mikroskopischen, lichtgelben Prismen. Schmilzt bei 96°. Ist säurefest.

Nach dem Uebergang in phenazinartige Körper gehört das  $\beta$ -Diamidoisobutylbenzol den Orthodiaminen an. Von dem Orthodiamin aus dem *p*-Amido-*m*-nitroisobutylbenzol ist es für sich und in seinen Derivaten sicher verschieden. — Da sich nur zwei ortho-diamidirte Isobutylbenzole mit der Substituentenstellung:



denken lassen, so muss der sub II angedeutete Körper entstanden sein.

Vorsichtige Nitrirung des *p*-Acetamido-*m*-bromisobutylbenzols liefert ein:



Krystallisirt aus Aether-Petroläther in kleinen, hellgelben, rhombischen Tafeln. Ihr Schmelzpunkt 144°. (Versuche, den gleichen Körper aus *p*-Acetamido-*m*-nitroisobutylbenzol mit Brom darzustellen, sind misslungen.) Durch Verseifung erhielt ich daraus ein:

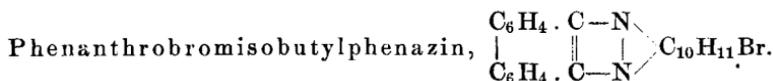
Amidonitrobromisobutylbenzol,  $(C_4H_9)C_6H_2Br(NO_2)(NH_2)$ .

Hellgelbes Oel. Geht allmählig über in Nadeln vom Schmelzpunkt  $69.5^\circ$ . Siedet bei  $278 - 279^\circ$ , aber nur im Wasserstoffstrom ohne Zersetzung. Reduktionsmittel erzeugen:

Diamidobromisobutylbenzol,  $(C_4H_9)C_6H_2Br(NH_2)_2$ .

Strahlig krystallinische, rein weisse Masse. Schmilzt bei  $85.5^\circ$ . Sublimirt nur schwer. Ist hindendrein luftbeständig. Gut charakterisirte Salze. Näher untersucht das oxalsaure und pikrinsaure Salz.  $[C_{10}H_{11}Br(NH_2)_2]_2C_2H_2O_4$  und  $[C_{10}H_{11}Br(NH_2)_2]_2C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Auf Phenanthrenchinon und Benzil wirkt die Diamidobase leicht ein:

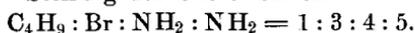


Lichtgelbe feine Nadelchen. Schmelzpunkt  $153.5^\circ$ . Durch concentrirte Mineralsäuren entstehen tiefrothe Lösungen. Auf Wasserzusatz präcipitirt das unveränderte Phenazin:



Weisse Nadelchen. Schmelzpunkt  $172^\circ$ . Lösungen in concentrirten Mineralsäuren gelbroth gefärbt.

Da das Diamidobromisobutylbenzol unter Benutzung des *p*-Acetamido-*m*-bromisobutylbenzols dargestellt worden ist und offenbar den Orthodiaminen angehört, so kann es nur das *m-p*-Diamido-*m*-bromisobutylbenzol sein. Stellung der Substituenten:



*m*-Bromisobutylbenzol verwandelt sich mit jodhaltigem Brom in ein:

Dibromisobutylbenzol,  $C_{10}H_{12}Br_2$ .

Hellgelbes, angenehm aromatisch riechendes Oel. Destillirt unzersetzt von  $276 - 277^\circ$ . Oxydationsmittel bilden daraus 1:3:5-Dibrombenzoësäure. Schmelzpunkt  $209^\circ$ .

Die Bromatome stehen also im Dibromisobutylbenzol in Metastellung zur Isobutylgruppe.

Ein Blick über die mitgetheilten Resultate ergibt eine weitgehende Analogie im Verhalten des *p*-Toluidins und *p*-Amidoisobutylbenzols.

Die Substitutionsprocesse durch gleiche Agentien vollziehen sich durchweg an den im Molekül dieser Körper einander entsprechenden Orten.

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