

Indem ich zum Schluss bemerke, dass ich die Resultate meiner auf die Darstellung der dem Carbonylsulfid entsprechenden Selen- und Tellurverbindungen bezüglichen Versuche seinerzeit vorlegen werde, — kann ich nicht versäumen, Herrn Prof. v. Than meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen für seine werthvollen Ratschläge, welche den Erfolg meiner Arbeit ermöglichten.

481. Michael Senkowski: Ueber die moleculare Umsetzung bei den Synthesen der aromatischen Amine und Phenole.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die höheren Homologen des Anilins werden am leichtesten erhalten, wenn man entweder mit Alkyl substituirtes Anilin im Rohr auf ca. 300 erhitzt oder den entsprechenden Alkohol auf Anilinchlorhydrat oder Chlorzinkanilin bei 230—280° einwirken lässt. Es wurde bestätigt, dass sich bei dieser Reaction immer Paraverbindungen bilden, doch niemand hat die Versuche in der Richtung angestellt, um festzustellen, ob die Alkoholradicale nicht dieselbe moleculare Umsetzung erleiden, wie es bei den Synthesen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Chloraluminium der Fall ist. Dasselbe betrifft auch die höheren Homologen des Phenols, die durch die Einwirkung des Chlorzinks auf eine Mischung von Phenol mit dem entsprechenden Alkohol entstehen.

Um mich der eventuellen molecularen Umsetzung zu vergewissern, habe ich die entsprechenden Verbindungen dargestellt und sie entweder mit den auf dem anderen Wege dargestellten Aminen und Phenolen verglichen oder aus ihnen die Kohlenwasserstoffe erhalten, welche mit den schon bekannten Kohlenwasserstoffen verglichen werden konnten.

I. Isobutylverbindungen.

a) Isobutylphenol. Dasselbe wurde vermittels der von Liebmann angegebenen Methode, nämlich durch Einwirkung von Isobutylalkohol und Chlorzink auf Phenol erhalten¹⁾. Es siedete bei 238—239°, schmolz bei 98.5° und erwies sich mit dem von mir aus dem tertiären Butylbenzole dargestellten Phenol²⁾, das auch den Sdp. 238—239° und Schmp. 98.5° bei der Benutzung derselben Apparate und Thermometer besass, vollkommen identisch. Die beiden Phenole ergaben dieselbe Dinitroverbindung vom Schmp. 93°.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1842, ibid. XV, 150.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2418.

β) Phenisobutylamin. Dasselbe wurde auf die von Studer angegebene Weise, durch die Einwirkung des Anilinchlorhydrates auf Isobutylalkohol im Rohr bei 230° erhalten¹⁾. Seine Eigenschaften zeigten, dass es mit dem von mir aus dem tertiären Butylbenzole dargestellten *p*-Trimethylphenylaminmethan²⁾ identisch ist. Das eine siedete bei 239.6—241° (B.=738.6) und besass das spec. Gewicht 0.9498 bei 15°, das andere bei 239.4—240.4° und besass das spec. Gewicht 0.9525 bei 15°. Beide erstarrten in der Kälte und schmolzen bei ca. 10°, aber nur bei dem ersteren konnte ich, da ich eine etwas grössere Menge davon zur Verfügung hatte, durch mehrmaliges Ausfrieren und Auspressen den richtigen von Gasiorowski und Merz³⁾ angegebenen Schmelzpunkt 17° ermitteln. Die Acetylverbindungen der beiden Amine schmolzen genau bei 172° und auch nach ihrer Krystallform wurden sie als identisch erkannt.

Die aus den beiden Aminen vermittels der Diazokörper dargestellten Phenole erwiesen sich mit einander wie auch mit den vorher beschriebenen Phenolen vollkommen identisch.

Um allen Zweifel hinsichtlich der Isobutylgruppe zu beseitigen, der infolge etwas verschiedener Siede- und Schmelzpunkte wie auch der spezifischen Gewichte entstehen konnte, wurde das Phenisobutylamin von Studer zum Kohlenwasserstoffe reducirt. Ich habe mich hierbei der von Effront angegebenen Methode bedient⁴⁾, welche darauf beruht, dass man einer, in der üblichen Weise erhaltenen, mit Eis gekühlten Diazolösung überschüssiges Zinnchlorür nach und nach zusetzt und dann im Wasserbade erhitzt. Aus der stark schäumenden Masse wurde der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abdestillirt, getrocknet und durch Destillation gereinigt. Er siedete bei 167.5—168° und erwies sich mit Trimethylphenylmethan verglichen damit völlig identisch.

γ) Isobutylbenzol. Goldschmidt erhielt durch die Einwirkung des Chlorzinks auf eine Mischung von Isobutylalkohol mit Benzol einen Kohlenwasserstoff, der bei 165—170° siedete und welchen er als das Fittig'sche Isobutylbenzol erkannte⁵⁾. Bei der Wiederholung dieser Arbeit erhielt ich auch ein bei 165—170° siedendes Product, dieses besass aber keineswegs die Eigenschaften eines homogenen Körpers, sondern es war eine Mischung verschiedener Kohlenwasserstoffe, was auch Goldschmidt in seiner zweiten Abhandlung hervorgehoben hatte⁶⁾. Das Product besass den charakteristischen Geruch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 237.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2416.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1009.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 2329.

⁵⁾ Diese Berichte XV, 1066.

⁶⁾ Diese Berichte XV, 1425.

des tertiären Butylbenzols. Um mich von dessen Gegenwart zu vergewissern, habe ich der erwähnten Fraction Brom im directen Sonnenlichte so lange tropfenweise zugesetzt, bis das Product mehrere Minuten lang vom Brom gefärbt blieb.

Das Gemisch wurde mit Kalilauge gewaschen, getrocknet, zuerst für sich und schliesslich über Natrium destillirt und ergab eine geringe Menge eines Kohlenwasserstoffes, der grösstentheils bei 167—168° siedete. Derselbe war bei der Einwirkung von Brom unempfindlich gegen Licht, löste sich dagegen leicht in rauchender Schwefelsäure, aller Wahrscheinlichkeit nach war es also das Trimethylphenylmethan.

II. Amylverbindungen.

Phenisoamylamin. Dasselbe wurde zuerst von Hoffmann¹⁾, dann von Merz und Weith²⁾ auf verschiedenem Wege aus Anilin und dem Gährungsamylalkohol erhalten. Das reine Product siedete bei 254—257°. Weil die Amylbenzolderivate aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen bis jetzt nicht erhalten worden sind, blieb mir nur der zweite Weg übrig, um die Constitution desamins zu beweisen, ich musste nämlich aus dem Amin den Kohlenwasserstoff vermittle der Diazokörper darstellen. Das Amylbenzol wurde auf die bei den Butylverbindungen beschriebene Weise erhalten. Es siedete bei 195—196 i. D. (B.=735 mm), und durch die Einwirkung von 1 Mol. Brom im Sonnenlichte und des zweiten im Dunkeln bei der Temperatur des Wasserbades ergab es das Phenyloamylendibromid vom Schmp. 129°, welches mit dem von Schramm aus dem Fittig'schen Isoamylbenzol dargestellten³⁾ Dibromid identisch war.

Diese Thatsachen beweisen, dass der Isobutylalkohol bei der Einwirkung von Chlorzink und sogar ohne dasselbe bei einer höheren Temperatur mit Anilinchlorhydrat im Allgemeinen in den von Studer, Liebmann, Goldschmidt u. A. benutzten Reactionen eine moleculare Umsetzung erleidet, wobei sich die tertiäre Verbindung bildet. Der Isoamylalkohol erleidet unter diesen Bedingungen keine Umsetzung. Es ist zu bemerken, dass Louis aus Propyl- und Isopropylalkohol zwei verschiedene Amine erhalten hatte⁴⁾, dass also die Propylgruppe unter diesen Bedingungen auch keine moleculare Umsetzung erleidet.

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Hrn. Prof.
Radziszewski in Lemberg.

¹⁾ Diese Berichte VII, 529.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2346 und *Calm*, *ibid*, XV, 1642.

³⁾ Monatshefte XCVII, II, 723.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 105.