

Destillation der α -Anilidoisobuttersäure.

10 g Säure (Schmp. 142°) wurden der Destillation unterworfen. Es trat reichliche Kohlensäureentwicklung auf. Die Destillate wurden bis 230° aufgefangen. Der Rückstand betrug 2.4 g. Das halb ölige, halb feste Destillat wurde zur Entfernung von mitgerissener Säure mit Sodalösung erwärmt, die dabei hinterbleibende Oelschicht geschieden und getrocknet. Ihre Menge betrug 4.1 g. Aus der Natriumsalzlösung wurde durch Salzsäure noch 1 g der Ausgangssäure wiedergewonnen. Das Oel siedete der Hauptmenge nach zwischen 215 und 218° (Bar. = 772 mm, Zincke'sches Thermometer ganz im Dampf). Die Analyse ergab die für Isopropylanilin erwarteten Werthe.

Ber. für $C_9H_{13}N$		Gefunden	
		I.	II.
C	80.0	80.0	— pCt.
H	9.6	9.2	— „
N	10.4	—	10.7 „

Die Base stellt ein hellgelbes, bald dunkel werdendes Oel dar, welches pfeffermünzähnlich riecht. Pictet und Crépieux¹⁾ geben den Siedepunkt (Bar. = 712 mm) bei 209—210° an.

335. C. A. Bischoff und N. Minz: Ueber Toluidoisobuttersäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 22. Juni.)

C. *o*-Toluidoisobuttersäureäthylester,

250 g *o*-Toluidin und 195 g α -Bromisobuttersäureester wurden anderthalb Stunden im Wasserbad erhitzt. Die Menge des gebildeten Toluidinbromhydrats betrug 23 g, es hatten sich also nur 12.3 pCt. umgesetzt. Es wurde dann 9 Stunden im Oelbad auf 150—160° erhitzt. Nun wurden 163.3 g Bromhydrat (bei einer zweiten, direct im Oelbad erhitzten Portion: 180 g) im Ganzen also 186.3 g Bromhydrat erhalten, während beim quantitativen Verlauf 188 g zu erwarten waren. Aus den ätherischen Filtraten hinterblieben nach dem Abdestilliren des Aethers 224.5 g Rohester. Diese zerfielen bei der Destillation (Barom. = 764 mm) in folgende Antheile:

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1106.

1. —210°: 20.0 g
 2. 210—230°: 30.7 g
 3. 230—250°: 42.7 g
 4. 250—280°: 88.7 g
 5. 280—295°: 27.4 g
- Sa. 209.5 g

Fraction 4 und 5 erstarrten beim Reiben mit dem Glasstab und gaben nach dem Absaugen und Trocknen: 49.8 g Krystalle vom Schmelzpunkt 57°.

Der krystallinische Ester schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 57°. Der Siedepunkt lag, nach Pawlewski's Methode bestimmt, bei 272.8° (Barom. = 759 mm). Der Ester ist ausser in Wasser in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Krystalle waren oft einen Centimeter lang. Die Messungen verdanken wir Hrn. Dr. Doss:

Krystallsystem: asymmetrisch.

$$a : b : c = 0.8623 : 1 : 0.5041,$$

$$\alpha = 92^{\circ} 59'; \beta = 133^{\circ} 29\frac{1}{2}'; \gamma = 97^{\circ} 39\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $a = \infty \bar{P} \alpha$; $b = \infty \check{P} \alpha$; $c = oP$; $d = \infty'P$; $e = 2'P \cdot \alpha$; $f = P, \bar{P}, \alpha$; $g = ,\bar{P}, \alpha$; $i = ,P$.

Meist nur Combinationen von a, b, c, e oder von a, b, e.

$$a : b = 97^{\circ} 44' \quad b' : e = 124^{\circ} 22'$$

$$a : d = 145^{\circ} 42' \quad a : g = 97^{\circ} 45'$$

$$a : c = 133^{\circ} 30' \quad a : f = 55^{\circ} 58'$$

$$b : c = 93^{\circ} 10' \quad b : i = 115^{\circ} 18'$$

Spaltbarkeit unvollkommen nach oP. Optische Axenebene fast senkrecht auf $\infty \check{P} \alpha \leftarrow$.

Analyse:

Ber. für $C_{13}H_{19}NO_2$	Gefunden
C 70.6	70.6 pCt.
H 8.6	8.7 »

Da immer ein Theil des Esters auch beim langen Stehen in der Kälte nicht fest wurde, so unterwarfen wir die öligen Antheile einer häufig wiederholten fractionirten Destillation in Intervallen von 2 Graden. Aber alle Fractionen (Siedepunkte wurden ausser dem angegebenen (273°) nur bei 289° und bei 310° beobachtet) gaben beim längeren Stehen noch krystallinische Antheile, die bei 57° schmolzen und in ihren Formen dem zuvor beschriebenen Ester entsprachen. Die fractionirte Destillation führte also auch hier nicht zu einer Trennung der beiden Ester. Wohl aber constatirten wir, dass die öligen Antheile dieselbe Zusammensetzung wie die krystallisirten besaßen.

Ber. für $C_{13}H_{19}NO_2$	Gefunden
C 70.6	70.2 pCt.
H 8.6	8.6 »

Orthotoluidoisobuttersäure, $CH_3C_6H_4 \cdot NH \cdot C_3H_7 \cdot COOH$.

Zur Gewinnung der Säure wurden sowohl der Rohester als auch der bei 57° schmelzende Antheil getrennt für sich mit Kali im Wasserdampfstrom verseift. In beiden Fällen wurden die gleichen Producte erhalten. Beim Erkalten erstarrte der ganze Kolbeninhalt zu einem krystallinischen Kuchen. Derselbe wurde mit wenig Wasser angerieben und die dunkel gefärbte Mutterlauge von den Krystallen abgeseigt: Diese stellten das Kalisalz der Säure dar; sie wurden in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt. Die ersten Fractionen waren ölig, während die weiteren Antheile pulverig fielen und den Schmelzpunkt $108-110^\circ$ zeigten. Aus der dunkel gefärbten ersten Mutterlauge fiel auf Zusatz von Salzsäure eine ölige Säure aus, die mittelst Aether isolirt wurde. Auch bei wiederholt vorgenommenem Lösen in Soda und Fällen mit Mineralsäuren konnte dasselbe zwar heller, aber nicht krystallinisch erhalten werden. In einer Kältemischung erstarrte dieses Oel zwar nach längerer Zeit und konnte durch Anreiben mit Ligroin pulverig erhalten werden; es schmolz alsdann bei $60-62^\circ$. Allein dieses Product stellte noch ein Gemisch dar, indem aus einer Lösung desselben in Aether nach kurzer Zeit eine Verbindung auskrystallisirte, deren Schmelzpunkt bei 112° lag, während die Mutterlauge nach dem Verdampfen des Lösungsmittels auch nach längerem Stehen nicht erstarrte.

Diese ölige Säure scheint die fehlende α -Toluidoisobuttersäure zu sein, da beim Erhitzen derselben deutlich Kohlensäure-Abspaltung nachweisbar ist, während gleichzeitig ein in verdünnter Salzsäure lösliches öliges Destillat erhalten wird.

β -Orthotoluidoisobuttersäure,

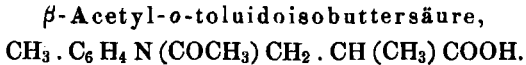


Die bei der Verseifung des Orthotoluidoisobuttersäureesters erhaltenen bei $108-110^\circ$ schmelzenden Antheile wurden aus Aether umkrystallisirt. Die Verbindung wurde dabei in schön ausgebildeten farblosen Tafeln erhalten, welche constant bei 112° schmolzen.

Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$	Gefunden
C 68.4	I. 68.2 — pCt.
H 7.8	7.8 — »
N 7.3	— 7.4 »

Die Säure ist in sämmtlichen Lösungsmitteln ausser in Ligroin leicht löslich.

Die Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit Kupfersulfat eine grüne Färbung, mit Zinksulfat und Mercuronitrat einen geringen, in Wasser leicht löslichen Niederschlag. Das krystallinische Bleisalz ist in Wasser löslich, ebenso das Silbersalz. Letzteres zeigt beim Erwärmen der wässrigen Lösung Reduction.



Die Darstellung erfolgte analog wie die der oben beschriebenen β -Acetylanilidoisobuttersäure. Auch hier war das Reactionsproduct vollständig in Soda löslich, es war also kein Anhydrid bezw. Piperazin entstanden. Die Säure wurde durch Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol gereinigt und dabei in farblosen derben Warzen vom Schmp. 219° erhalten. Beim Schmelzen zersetzte sie sich unter Bläschenbildung und theilweiser Bräunung.

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	I.	II.
C	66.4	66.2	— pCt.
H	7.2	7.4	— „
N	6.0	—	6.1 „

Die Säure ist in kaltem Wasser wenig, in heissem etwas löslich und krystallisirt aus der Lösung sofort wieder aus. In heissem Alkohol, Chloroform, Eisessig löst sie sich leicht. Aus letzterer Lösung wird sie nicht beim Erkalten, sondern erst auf Wasserzusatz ausgeschieden. In heissem Aether ist sie schwer, in Benzol und Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich. In kaltem Alkohol, in Aceton und in verdünnter kalter Salzsäure ist sie schwer löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich leicht. Wasser fällt die ursprüngliche Säure.

Die Löslichkeitsbestimmung ergab, dass 100 ccm Wasser von 20° 0.05 g Säure enthalten. Während Calcium-, Strontium-, Baryum- und Magnesiumsalze keine Fällung in der Ammoniumsalzlösung der Säure erzeugten, entstanden auf Zusatz von Mangan-, Cobalt-, Nickel, Cadmium-, Zink-, Blei- und Silbersalzlösung Fällungen, die sich in viel Wasser wieder lösten. Die Silbersalzlösung gab keinen Spiegel. Kupfersalzlösungen erzeugten hellblaue krystallinische Fällungen, die in heissem Wasser nicht ganz leicht löslich waren. Auch das Mercur- und Mercurisalz waren in heissem Wasser ziemlich schwer löslich.

Destillation der β -Orthotoluidoisobuttersäure.

7 g Säure (Schmp. 108—110°) wurden destillirt. Die Wasserabspaltung war deutlich wahrnehmbar. Der Vorlauf (—220°) besass Toluidingeruch und blieb ölig. Auf Zusatz von Sodalösung fand kein Aufbrausen statt. Der Rest destillirte sehr hoch, wobei im Kolben

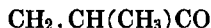
kein namhafter Rückstand blieb. Die höher siedenden Fractionen gaben an Soda noch kleine Mengen übergerissener Säure ab und erstarrten dann. Zum Nachweis des *o*-Toluidins im Vorlauf wurde derselbe mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid destillirt. Bei 296—300° ging ein bald erstarrendes Destillat über, dessen Menge 1.5 g betrug. Nach dem Waschen mit wenig Aether und Umkrystallisiren aus heissem Wasser entstanden lange Nadeln, die bei 107—108° schmolzen und identisch waren mit dem bekannten

Acet-*o*-toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$	Gefunden
N 9.4	9.3 pCt.

Das erwartete Lacton wurde aus den hochsiedenden Antheilen isolirt, indem dieselben zunächst auf einer Thonplatte vom Oel befreit und die hinterbleibenden Krystalle (2.5 g, Schmp. 95—96°) aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Der Rest konnte aus den alkoholischen Lösungen durch Wasser gefällt werden.

Das β -Oxyisobutyryl-*o*-toluidoisobuttersäurelacton,

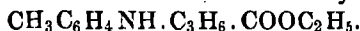


schmilzt bei 95° und stellt lange, farblose und durchsichtige prismatische Nadeln dar, welche in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. In kaltem Wasser ist der Körper schwer löslich, ebenso in Alkalien und Säuren in der Kälte.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3$	Gefunden
	I. II.
C 69.0	68.8 — pCt.
H 7.3	7.4 — »
N 5.3	— 5.4 »

Die Lösung des Lactons in heissem Alkali wird durch Salzsäure zunächst gefällt; der Niederschlag löst sich aber auf weiteren Zusatz von Salzsäure wieder auf. Aus der Lösung krystallisirt nach kurzer Zeit, rascher beim Reiben mit dem Glasstabe, das Lacton wieder aus. Die angegebene Constitution dieses Körpers steht im Einklang mit der von Herrn Dr. Walden gemachten Bestimmung seiner elektrischen Leitfähigkeit.

Cl. *p*-Toluidoisobuttersäureäthylester,



260 g *p*-Toluidin und 240 g α -Bromisobuttersäureester wurden im Oelbad auf 160—170° erhitzt. Die Temperatur der Masse im Kolben sank dabei stetig und blieb zuletzt zwischen 118—120° stehen. Nach 10 Stunden wurde die Aufarbeitung mit Aether wie üblich vorgenommen und 215 g reines Toluidinbromhydrat (erwartet 220 g) ge-

wonnen. Bei einer zweiten analog behandelten Portion betrug die Menge 212 g. Das aus dem ätherischen Filtrat gewonnene Rohöl betrug nach dem Abtreiben des Aethers 278.6 g. Diese ergaben bei der dritten Rectification folgendes Bild. Zur Destillation genommen im Ganzen 296.6 g, erhalten:

200—240°: 30.6 g	260—265°: 7.8 g	285—290°: 72.3 g
240—245°: 6.3 g	265—270°: 8.8 g	290—295°: 24.7 g
245—250°: 5.8 g	270—275°: 15.8 g	295—300°: 4.0 g
250—255°: 6.9 g	275—280°: 23.0 g	300—310°: 6.9 g
255—260°: 7.7 g	280—285°: 49.6 g	270.3 g.

Der Verlust und Rückstand betrug danach 26.3 g. Der Siedepunkt des gesuchten Esters lag nach genauer Fractionirung bei 278° (b = 761.5 mm). Derselbe stellte ein hellgelb gefärbtes Oel dar, welches das spec. Gewicht 1.018 bei 20° gegen Wasser gleicher Temperatur besass. Nach längerem Stehen in der Kältemischung erstarrte dasselbe theilweise zu grossen Krystallen (einer derselben war 4 mm dick und hatte 2.5 cm im Quadrat).

Herr Dr. Doss führte folgende Bestimmungen aus:

›System monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.81055 : 1 : 0.67955. \quad \beta = 79^\circ 30'.$$

Beobachtete Formen: $a = \infty P \infty$, $b = \infty P \infty$, $c = 0 P$, $d = \frac{1}{5} P \infty$, $e = P \infty$, $f = P \infty$, $r = 2 P 2$, $p = \infty P 2$.

Habitus sehr verschieden, je nachdem die Ausbildung parallel der einen oder der anderen Axe vorherrschend ist. In Folge sehr ungleichförmiger Entwicklung von Fläche und Gegenfläche häufig auch eine Ausbildung, die einen an Hemimorphie erinnernden Habitus bedingt.

$$\begin{aligned} a : c &= 100^\circ 30' & c : f &= 146^\circ 15' \\ a' : c &= 123^\circ 43' & b : r &= 138^\circ 30' \\ a : d &= 116^\circ 25' & a : p &= 122^\circ 6' \end{aligned}$$

Spaltbarkeit unvollkommen parallel $0 P$ und $\infty P \infty$.

Ebene der optischen Axen parallel $\infty P \infty$."

Der Ester ist ausser in Wasser in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in Ligroin, löslich und schmilzt bei 36°.

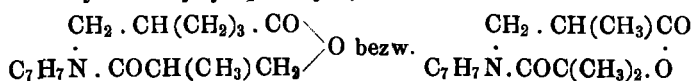
Die auch nach langem Stehen flüssig gebliebenen Antheile besitzen dieselbe Zusammensetzung wie die Krystalle:

	Berechnet für $C_{13}H_{19}NO_2$	Krystalle	Gefunden Oel
C	70.6	70.5	70.3 pCt.
H	8.6	8.8	8.6 ›

Die bei der Rectification des Esters erhaltenen Antheile, die oberhalb 295° übergegangen waren, wurden beim Erkalten rasch fest. Die

Krystalle waren in Ligroin unlöslich. Aus heissem Aether, wie aus heissem Alkohol schieden sie sich beim Erkalten ab. Sie schmolzen nach dem Umkrystallisiren bei 169—170°. Ihre Menge gestattete uns keine vollständigen Analysen. Doch ging aus dem Vergleich mit dem im Folgenden beschriebenen

Oxyisobutyryl-*p*-tolyl- β -isobuttersäurelacton:



hervor, dass dieser Körper damit identisch war.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3$
N 5.3

Gefunden
5.5 pCt.

CII. *p*-Toluidoisobuttersäuren, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{COOH}$.

Die Verseifung des Esters wurde wie zuvor im Wasserdampfstrom vorgenommen. Bei einer Portion von 250 g Rohester dauerte dieselbe 5—6 Stunden. Auf Zusatz von Wasser zu der Reactionsmasse schied sich eine geringe Menge eines dunklen, nach einiger Zeit fest werdenden Harzes aus, von welchem abfiltrirt wurde. Die klare Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure fractionirt gefällt. Die ersten Fractionen waren harzig, erstarrten aber nach einiger Zeit. Bei lackmussaurer Reaction fielen Antheile, die bei 135—145° schmolzen; die späteren Fractionen schmolzen höher, bei 162—184°. Durch Auskochen mit Benzol konnten die erhaltenen Gemische methodisch in höher und niedriger schmelzende Producte zerlegt werden, welche bei 191—194° und bei 143—148° schmolzen. Auch durch Aether konnte eine rohe Trennung in die Bestandtheile erzielt werden.

Bei der Fällung mit Salzsäure wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, dass bei geeigneter Concentration auch das salzsaure Salz der Säure als körniger Niederschlag ausfiel. Beim Liegen an der Luft zersetzte sich dieses zum grössten Theil und lieferte dann bei 179—184° schmelzende Säure. Die in vorwiegender Menge erhaltene hochschmelzende Säure wurde aus 96 procentigem Alkohol umkrystallisirt und schmolz zuletzt bei 194—196°. Diese Säure kann ihren Eigenschaften nach als die:

β -Paratoluidoisobuttersäure,

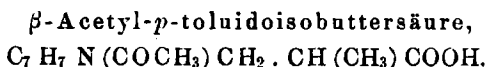


angesprochen werden.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	I.	II.	
C	68.4	68.1	—	
H	7.8	7.8	—	›
N	7.3	—	7.1	›

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen, dicken Prismen, aus Aether und Aceton in einem dichten Hanfwerk schmalere, langgestreckter Nadeln. In Aceton, Eisessig, verdünnten Säuren und Alkalien, sowie in Alkohol und in heissem Chloroform ist dieselbe leicht löslich, weniger in kaltem Chloroform und in heissem Schwefelkohlenstoff. Aether und Benzol lösen die Säure auch in der Hitze schwer. In Ligroin und in kaltem Wasser ist sie schwer löslich, etwas leichter löslich in heissem Wasser.

Die Ammoniumsazl Lösung der Säure giebt mit Kupfersulfatlösung eine dunkelgrüne Lösung, beim Reiben einen krystallinischen Niederschlag. Mangan-, Nickel-, Zink- und Cadmiumsazl Lösungen erzeugen krystallinische, in Wasser leicht lösliche Fällungen, Bleinitrat einen erst in heissem Wasser löslichen Niederschlag; Mercur- und Cobaltsalze erzeugten eine geringe Fällung, welche schon im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Mercurchlorid giebt eine schwache, auf Zusatz von Wasser verschwindende Trübung. Das krystallinische Silbersalz löst sich leicht in Wasser und wird beim Erwärmen der Lösung reducirt.



Die Darstellung erfolgte wie bei den zuvor erwähnten β -substituirten Isobuttersäuren. Die Reactionsmasse war in Soda vollständig löslich. Die Säure wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Sie stellte schön ausgebildete Blättchen dar, die bei 206° unter vorherigem schwachem Erweichen schmolzen. Die Verbindung ist in Benzol auch in der Hitze schwer löslich, leicht löslich dagegen in Aether und Chloroform; aus letzterer Lösung wird sie durch Ligroin nicht gefällt. In heissem Alkohol löst sie sich leicht, beim Erkalten scheidet sich ein Theil direct, ein anderer erst auf Zusatz von Wasser aus. In Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist sie schwer löslich.

Wie alle Acetylsäuren wird auch die vorliegende von verdünnten Mineralsäuren in der Kälte nicht, in der Hitze nur wenig, und zwar ohne dass Salzbildung eintritt, gelöst.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	Gefunden	
	I	II
C 66.4	67.0	— pCt.
H 7.2	7.4	— »
N 6.0	—	6.2 »

In der neutralen wässrigen Ammonsazl Lösung der Säure erzeugten Calcium-, Strontium-, Baryumchlorid und Kaliumchlorid keine, Natriumchlorid, ferner Cobalt-, Nickel-, Mangan- und Magnesiumsulfat beim Reiben Niederschläge, die in viel Wasser löslich waren.

Der mit Zinksulfat hervorgerufene Niederschlag löste sich erst in heissem Wasser auf, ebenso das Cadmiumsalz. Das Kupfersalz stellte eine hellblaue krystallinische Fällung dar, die in Wasser fast völlig löslich war. Das Mercurosalz war in kaltem Wasser unlöslich, etwas mehr in heissem. Das Silbersalz löste sich in heissem Wasser leicht, ohne dass Reduction eintrat.

Dieselbe Acetylsäure wurde auch erhalten, als die Säure (Schmp. 196°) 2 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler auf 210° erhitzt wurde.

Aus 10 g Säure wurden hierbei 9 g Acetylsäure vom Schmelzp. 193—201° erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden konnte.

Destillation der β -*p*-Toluidoisobuttersäure.

Die analog wie bei der β -Anilido- und *o*-Toluidoisobuttersäure durchgeführte Destillation ergab bei der *p*-Toluidoisobuttersäure ganz den gleichen Verlauf. Unter den Destillationsproducten befand sich: Wasser, *p*-Toluidin und das Lacton. Das *p*-Toluidin war im Vorlauf, schmolz bei 45° und konnte mit Leichtigkeit identificirt werden.

Ber. für C ₇ H ₉ N		Gefunden
N	13.1	13.2 pCt.

Das Lacton, in Soda unlöslich, wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Es schmolz bei 170°.

Berechnet	Gefunden			
für C ₁₅ H ₁₉ NO ₃	I	II	III	IV
C 69.0	68.8	68.7	—	— pCt.
H 7.3	7.6	7.5	—	— „
N 5.3	—	—	5.2	5.4 „

Was die Eigenschaften des Lactons betrifft, so stimmt dasselbe mit dem zuvor beschriebenen in Bezug auf sein Verhalten zu Natriumcarbonat- und Natriumhydratlösung überein, in verdünnter Salzsäure ist es schwerer löslich.

Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol und concentrirte Schwefelsäure lösen es schon in der Kälte, Alkohol in der Wärme. In Schwefelkohlenstoff und Ligroin ist es unlöslich, ebenso in kaltem Wasser; Aether und heisses Wasser lösen es nur wenig auf.

Das Lacton krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten, unsymmetrischen, dicken sechsseitigen Tafeln.

Die von Dr. Walden ausgeführte Titration, sowie die Bestimmung der Leitfähigkeit bestätigten die in folgendem dem Körper zuertheilte Constitution.

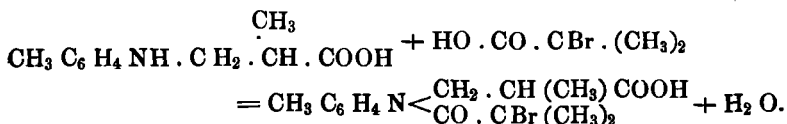
Das Lacton entsteht auch, wie oben angegeben, bei der Destillation resp. Darstellung des *p*-Toluidoisobuttersäureäthylesters.

Ferner haben wir dasselbe erhalten, als wir 20 g *p*-Toluidin mit 16 g Bromisobuttersäure in Xylollösung kochten. Nach 4 Stunden wurden, nach dem Erkalten, die ausgeschiedenen Krystalle abgeseigt, dann mit Wasser geschüttelt. Der in Wasser unlösliche Theil ergab ein Gemisch der beiden *p*-Toluidoisobuttersäuren.

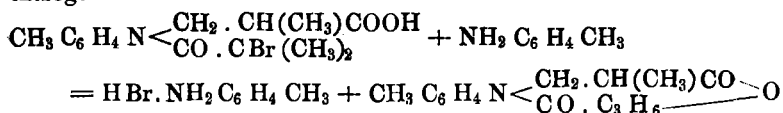
Das Xylolfiltrat wurde im Vacuum eingedampft. Aus der concentrirten Lösung fällte Aether farblose Krystalle, die in Ammoniak unlöslich waren (1.2 g). Dieselben schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 170° und erwiesen sich als identisch mit dem zuvor beschriebenen Lacton.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₉ NO ₃	Gefunden		pCt.
	I	II	
C 69.0	68.8	—	»
H 7.3	7.4	—	»
N 5.3	—	5.6	»

Die Entstehung desselben ist hier offenbar so zu erklären, dass auf die zuerst gebildete β -Toluidoisobuttersäure eine weitere Molekel Bromisobuttersäure einwirkt:



Diesem Product wird dann durch das Toluidin Bromwasserstoff entzogen:



indem jedenfalls zunächst das Toluidinsalz entsteht, welches dann mit dem Halogen austritt, in ähnlicher Weise, wie das die Salze von γ -halogensubstituirten Säuren thun.

α -Paratoluidoisobuttersäure, CH₃.C₆H₄.NH.C(CH₃)₂COOH.

Die durch Verseifung des Esters gewonnenen, zwischen 143 bis 148° schmelzenden Fractionen wurden wiederholt aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure schmolz zuletzt constant bei 149—150°.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	Gefunden	
	I	II
C 68.4	68.2	68.1 pCt.
H 7.8	7.9	8.3 »

Diese Säure ist schwer löslich in Ligroin, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und etwas leichter in heissem Wasser. Die übrigen Lösungsmittel nehmen die Säure, namentlich beim Erwärmen

leicht auf, Aether und Chloroform schon in der Kälte. Aus Aceton krystallisirt die Säure in langgestreckten flachen Tafeln.

Die Ammonsalzlösung der Säure giebt mit Kupfersulfat eine grüne, im Ueberschuss mit grüner Farbe lösliche Fällung. Cobalt-, Nickel-, Zink- und Cadmiumsalzlösungen erzeugen krystallinische, in Wasser lösliche Niederschläge. Das Mercurosalz ist in Wasser schwer, das Bleisalz in der Hitze löslich. Mercurichloridlösung ruft eine geringe Trübung hervor, welche auf Zusatz von Wasser verschwindet. Das Silbersalz löst sich in heissem Wasser unter Reducionserscheinung auf.

α-Acetyl-*p*-toluidoisobuttersäure,



3 g der oben beschriebenen *p*-Toluido-*α*-isobuttersäure wurden mit 6 ccm Acetylchlorid übergossen, dabei trat freiwillige Erwärmung ein. Zur Vollendung der Reaction wurde noch kurze Zeit erhitzt, wobei klare Lösung eintrat. Die erkaltete zähflüssige Reactionsmasse wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Dabei fiel ein dunkles Oel aus, das nach kurzer Zeit erstarrte. Aus dem heissen Filtrat krystallisirte nach kurzer Zeit eine farblose Verbindung in glänzenden Blättchen aus, welche bei 143—145° schmolz. Der zuerst durch Salzsäure ausgeschiedene Niederschlag löste sich bis auf eine geringe Spur klar in Soda auf; durch fractionirte Fällung mit Salzsäure konnte neben zuerst ausgeschiedenen harzigen Antheilen ein nur wenig gefärbtes Product erhalten werden, das in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich war, sich anfangs harzig anfühlte, beim Stehen über Nacht aber zu einer bröckligen Menge erstarrte und bei 140—149° schmolz. Die vereinigten Antheile wurden zur Reinigung wiederholt in Benzol gelöst und aus dieser Lösung durch Lignoïn gefällt, zuletzt aus einem Gemisch von Benzol und Lignoïn umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Verbindung lag bei 144—146° und änderte sich bei weiterer Behandlung mit Lösungsmitteln nicht mehr.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	Gefunden
C 66.4	65.94 pCt.
H 7.2	7.4 »

Die Säure krystallisirt aus Aether in derben, oft drusenförmig vereinigten Prismen. Dieselben sind in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, etwas weniger in Aether und Benzol in der Kälte. Von Wasser in der Kälte und von verdünnter Salzsäure wird die Säure nur wenig aufgenommen, in der Hitze löst sich in beiden Lösungsmitteln ein Theil auf. In Lignoïn und in Schwefelkohlenstoff ist die Säure schwer löslich.

Destillation der α -Paratoluidoisobuttersäure.

5 g der bei 149—150° schmelzenden Säure wurden über freiem Feuer destillirt. Dabei trat reichliche Kohlensäureentwicklung auf, während gleichzeitig ein hellgefärbtes Destillat überging. Nach dem Waschen mit verdünnter Sodalösung stellte dieses ein Oel dar, welches geschieden, getrocknet und nochmals rectificirt wurde. Bei 756 mm Druck ging die Hauptmenge zwischen 230—231°¹⁾ über und stellte ein hellgefärbtes Oel von angenehm aromatischem Geruch dar, welches als Isopropyl-*p*-Toluidin anzusehen ist.

Ber. für C ₁₀ N ₁₅ N	Gefunden
N 9.4	9.7 pCt.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen geht hervor, dass bei der Einwirkung von Bromisobuttersäureester auf primäre Basen der aromatischen Reihe je zwei Säuren entstehen, deren Isomerie auf die Structurverschiedenheit, wie sie oben dargelegt wurde, zurückzuführen ist. Die β -Säuren sind leichter isolirbar, da sie höher schmelzen und im Allgemeinen etwas schwerer löslich sind.

336. C. A. Bischoff und N. Mintz: Ueber Derivate der α - und β -Naphtalidoisobuttersäure sowie über das Phenyl- und Paratolyl- β -alanin.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 22. Juni).

CIIL. α -Naphtalidoisobuttersäureäthylester,
C₁₀H₇NH . C₃H₅ . COOC₂H₅.

Hr. Seegen hat die im Folgenden beschriebenen Derivate des α - und β -Naphtylamins studirt.

100 g α -Bromisobuttersäureester wurden mit 73.3 g α -Naphtylamin und 27.2 g calcinirter Soda erhitzt. Bei 175° trat reichliche Kohlensäureentwicklung ein. Die Temperatur wurde dann auf 200° gesteigert, wobei die Masse fast ganz fest wurde. Sie wurde zerkleinert und noch eine Stunde erhitzt, sodann mit Wasser aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde zuerst aus dem Wasserbad, dann über freier Flamme im Vacuum destil-

¹⁾ vergl. Hori und Morley; Ch. News 62, 256.