

441. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XVII. Orthotoluidin und Metatoluidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 28. October.)

In genau derselben Weise, wie ich sie in der XIV. Abhandlung¹⁾ beschrieben habe, wurden quantitative Versuche mit *o*-Toluidin angestellt. Nur musste hier, da Aether sich als ungeeignet erwies, Chloroform zur Abscheidung bezw. Reinigung des Toluidinbromhydrates angewendet werden.

1. 5.35 g Base; 4.5 g α -Brompropionsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Nach 15 Minuten begann die Salzabscheidung. Erhalten: 2.55 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g) vom Schmp. 182—183° (reines Salz 187—188°), Dissoc.-Punkt 209° (rein: 188°). Bromgehalt: 42.5 pCt. (Theorie 42.55 pCt.).

Procente der Umsetzung: 54.20.

2. 21.4 g Base; 18.1 g Brompropionester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten: 18.15 g Bromhydrat (Theorie 18.8 g) vom Schmp. 198—199°. Bromgehalt: 42.21 pCt.

Procente der Umsetzung: 96.54.

3. 21.4 g Base; 19.5 g α -Brombuttersäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 15.8 g Bromhydrat vom Schmp. 198—199°. Bromgehalt: 42.50 pCt.

Procente der Umsetzung: 84.04.

4. 21.4 g Base; 19.5 g α -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 7.5 g Bromhydrat vom Schmp. 190°. Bromgehalt: 42.29 pCt.

Procente der Umsetzung: 39.89.

5. 21.4 g Base; 20.9 g α -Bromisovaleriansäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 2.9 g Bromhydrat vom Schmp. 190°. Bromgehalt: 42.08 pCt.

Procente der Umsetzung: 15.42.

6. 5.35 g Base; 6.08 g α -Bromphenyllessigsäureäthylester, wie sub 1. Erhalten: 2.0 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g). Bromgehalt: 37.92 pCt. (Theorie 42.55 pCt.).

Procente der Umsetzung: 42.55.

7. 5.35 g Base; 4.87 g α -Bromisobuttersäureester, wie sub 1 und 6. Erhalten: 0.875 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g). Bromgehalt: 42.30 pCt.

Procente der Umsetzung: 18.51.

8a. Die folgenden Zahlen wurden bei der Combination der entsprechenden Mengen (XIV. Abhandlung sub 7) *o*-Toluidin und A Brompropion-, B -butter-, C -isobutter-, D -isovaleriansäureäthylester ge-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2303 (1897).

wonnen, wobei jedoch zur Isolirung des Bromhydrates auch hier nicht Aether, sondern Chloroform angewendet wurde. Nach 4-stündigem Erhitzen auf 130–135° wurden erhalten:

Bromhydrat (Theorie 37.6 g):			
A. 35.7 g;	B. 29.8 g;	C. 20.4 g;	D. 4.7 g.
Procenle der Umsetzung:			
A. 94.94;	B. 79.25;	C. 54.25;	D. 12.5.
Fractionsvorläufe bis 180°:			
A. 1.0 g;	B. 3.45 g;	C. 12.6 g;	D. 1.95 g.

Temp.	A	B	C	D
180–185	0.1	1.1	3.47	3.3
185–190	—	0.95	2.45	20.9
190–195	0.05	0.6	2.4	22.5
195–200	—	0.57	2.55	7.7
200–205	0.3	1.1	3.4	2.2
205–210	—	0.63	2.4	0.75
210–215	0.2	0.85	3.4	1.2
215–220	—	0.7	6.9	0.4
220–225	0.1	1.05	4.65	0.5
225–230	—	0.15	1.1	0.4
230–235	0.2	0.75	1.6	1.1
235–240	0.1	0.8	0.7	0.9
240–245	0.6	1.2	0.6	0.7
245–250	0.6	0.9	0.2	0.5
250–255	0.6	0.5	0.4	0.3
255–260	0.1	1.3	0.3	0.2
260–265	7.4	1.6	0.4	0.2
265–270	17.82	3.95	0.3	—
270–275	5.25	1.85	0.6	—
275–280	1.4	11.0	0.7	—
280–285	—	1.45	0.35	—
285–290	—	0.9	0.3	—
290–295	—	1.4	—	—

Die in den Fractionscurven der Tafel III auf Seite 2466 ausgedrückten Verhältnisse zeigen im Vergleich mit den unter analogen Bedingungen beim Anilin (XIV. Abhandlung, Tafel I) gewonnenen aufs Deutlichste die namentlich in Bezug auf den Isovalerianester (D) vorhandenen Verkettungsschwierigkeiten.

Um das bisher noch nicht bekannte Verkettungsproduct D, den α -o-Toluidoisovaleriansäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, überhaupt zu erhalten, musste die Einwirkung energischer vorgenommen werden. Es wurden daher

8b. 50 g Base, 48 g α -Bromisovalerianester 9 Stunden auf 170–180° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 21.5 g zwischen 265–295° siedenden Rohesters erhalten. Bei der Recti-

fication ging die Hauptmenge ($b = 763 \text{ mm}$) von $282\text{--}284^\circ$ über und erstarrte zu farblosen, bei 30° schmelzenden Krystallen.

Analyse: Ber. Procente: C 71.49, H 8.94.

Gef. » » 71.73, » 9.02.

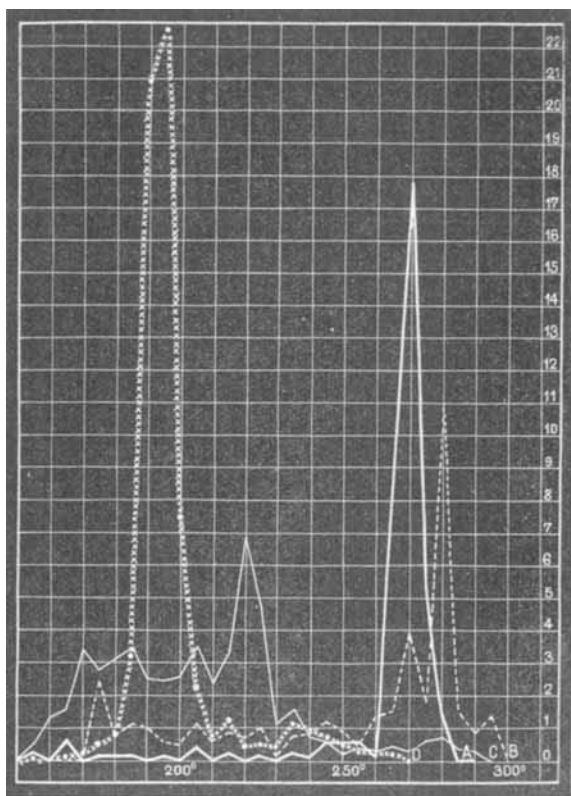
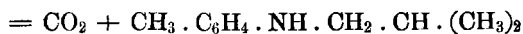
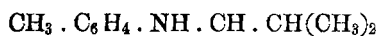


Fig. 111.

Die Verseifung lieferte eine bei 101° schmelzende Säure, die offenbar die erwartete α -Verbindung ist, da sie, wie alle von mir früher untersuchten α -Anilino- bzw. Toluido-Säuren beim Destilliren Kohlensäure abgab:



und ein bei 758 mm zwischen $230\text{--}235^\circ$ übergehendes, farbloses, nach Salbei riechendes Oel lieferte, welches das in der Gleichung formulierte Isobutyl-*o*-toluidin sein muss.

Analyse: Ber. Procente: N 8.59.

Gef. » » 8.91.

9. Die Bildung der Säure-*o*-toluide (vgl. XVI. Abhandlung¹⁾ sub 8) zeigt, wie Hr. stud. Liebers fand, gleichfalls die verzögernde Wirkung der orthoständigen Methylgruppe, die sich besonders bei der Combination mit Verzweigungen in dem Säurerest (Isobutter- und α' -Oxyisobutter-Säure) geltend macht:

H . CO	92.2 pCt.	HO . CH ₂ . CO	28.4 pCt.
CH ₃ . CO	17.6 »	HO . CH(CH ₃) . CO	20.4 »
C ₂ H ₅ . CO	7.2 »	HO . CH(C ₂ H ₅) . CO	14.5 »
<i>n</i> -C ₃ H ₇ . CO	2.7 »	HO . CH(C ₃ H ₇) . CO	14.1 »
<i>n</i> -C ₄ H ₉ . CO	4.2 »	HO . C(CH ₃) ₂ . CO	0 »
(CH ₃) ₂ . CH . CO	1.4 »		

m-Toluidin.

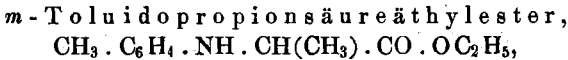
10. 5.35 g Base; 4.5 g α -Brompropionsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Die Salzabscheidung begann nach 15 Minuten. Erhalten: 4.4 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g) vom Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt 199—201° (reines Salz: 190 bzw. 202°). Bromgehalt: 42.25 (Theorie: 42.55) pCt.

Procente der Umsetzung: 93.62.

11. 21.4 g Base; 18.1 g Brompropionester. 4 Stunden auf 100°. Erhalten: 17.6 g Bromhydrat (Theorie: 18.8 g) vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 195°. Bromgehalt: 42.28 pCt.

Procente der Umsetzung: 93.62.

Das normale Verkettungsproduct, der



siedet bei 767 mm zwischen 271—276° und stellt ein schwach gelblich gefärbtes Oel dar.

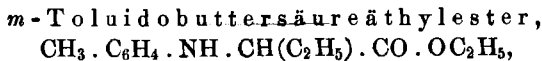
Ber. Procente: C 69.56, H 8.21.

Gef. » » 69.52, » 8.17.

12. 21.4 g Base; 19.5 g α -Brombuttersäureäthylester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten: 16.48 g Bromhydrat, Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt 195°. Bromgehalt: 42.34 pCt.

Procente der Umsetzung: 87.22.

Der



siedet bei 745 mm zwischen 281—285°. Gelbliches Oel.

Analyse: Ber. Procente: N 6.33.

Gef. » » 6.32.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2315 (1897).

13a. 21.4 g Base; 19.5 g α -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 12. Erhalten: 15.35 g Bromhydrat. Bromgehalt: 42.32 pCt.

Procente der Umsetzung: 81.21.

13b. 5.35 g Base; 4.87 g Ester, wie sub 11. Erhalten: 2.93 g (Theorie: 4.7 g). Bromhydrat mit 42.46 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 62.20.

Das Verkettungsproduct, *m*-Toluidoisobuttersäureäthylester, von dem nach früheren Erfahrungen anzunehmen ist, dass es ein Gemisch der α - und β -Verbindung darstellt, ist ölig und gelb und ging bei 753 mm von 270—273⁰, bei 104 mm von 205—210⁰ über.

Analyse: Ber. Procente: C 70.58, H 8.59, N 6.33.

Gef. » » 70.54, » 8.42, » 6.04.

14. 21.4 g Base; 20.9 g α -Bromisovaleriansäureäthylester, wie sub 12. Erhalten: 3.55 g Bromhydrat mit 42.21 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 18.74.

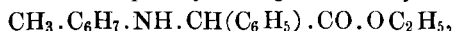
15. 5.35 g Base; 6.08 g α -Bromphenylessigester, wie sub 10.

Erhalten: 2.23 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g). Bromgehalt: 42.20 pCt.

Procente der Umsetzung: 47.45.

Das Reactionsproduct:

α -*m*-Toluido-phenylessigsäureäthylester,



krystallisirt beim Verdunsten der vom Bromhydrat abfiltrirten ätherischen Lösung aus und lieferte nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin farblose Krystallwarzen, die aus kleinen Nadelchen bestanden und bei 109⁰ schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: C 75.83, H 7.06.

Gef. » » 75.74, » 7.14.

Das oben wiedergegebene Zahlenmaterial werde ich zusammen mit dem für das Paratoluidin und Metaxyloidin ermittelten am Schlusse der XIX. Abhandlung besprechen.