

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

XVIII. Paratoluidin.

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

(Eingegangen am 28. October.)

1. 5.35 g *p*-Toluidin, 4.5 g α -Brompropionsäureäthylester verflüssigten sich bei 100°. Nach 5 Min. begann die Salzabscheidung. 4 Stunden auf 100° erhitzt. Erhalten: 4.32 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g). Dissociationsp. 170°, verkohlte bei 300° (reines Salz: Dissociationsp. 197°. Schmp. 286—289°). Bromgehalt: 42.54 (Theorie 42.55) pCt.

Procente der Umsetzung: 91.91.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in das ätherische Filtrat scheidet sich das Chlorhydrat des Verkettungsproductes aus, welches bei etwa 82° dissociirt und zwischen 131—132° schmilzt.

Cl



Chlorgehalt 14.67 bezw. 14.52 pCt.; ber. 15.46 pCt.

2. 21.4 g Base; 18.1 g Brompropionester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten: 17.4 g Bromhydrat (Theorie 18.8 g), oberhalb 300° sich zersetzend. Bromgehalt: 42.48 pCt.

Procente der Umsetzung: 92.55.

3. 21.4 g Base; 19.5 g α -Brombuttersäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 17.2 g Bromhydrat mit 42.48 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 92.02.

4. 21.4 g Base; 19.5 g α -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 14.4 g Bromhydrat mit 42.45 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 76.60.

5. 21.4 g Base; 20.9 g α -Bromisovaleriansäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 7.1 g Bromhydrat mit 42.10 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 37.76.

6. Zur Erzielung der Ausbeutecurven und zur Isolirung des noch unbekanntes

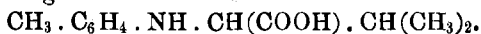
 α -*p*-Toluidoisovaleriansäureäthylesters:

wurden von Hr. stud. Charasch grössere Mengen verarbeitet. Der gesuchte Ester stellte ein Oel dar (Sdp. 295° bei 753 mm), welches in fester Kohlensäure zwar sehr dick und zähe, aber nicht kristallinisch wurde.

Analyse: Ber. Procente: C 71.49, H 8.94, N 5.96.

Gef. » » 71.48, » 8.90, » —

Die Verseifung des Esters mit wässrigem Kalihydrat lieferte eine Säure, welche nach dem Umkrystallisiren aus 25-procentigem Alkohol weisse blättrige Krystalle darstellte, die bei 110° schmolzen, in heissem Wasser, ferner in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform und Eisessig leicht löslich waren:



Analyse: Ber. Procente: C 69.56, H 8.21.

Gef. » » 69.26, » 8.25.

Die Fractionenausbeute war, in derselben Weise wie die XIV. Abhandlung sub 7, die XVII. sub 8 ersehen lässt, gewonnen und lieferte folgendes Bild:

Temp.	8 Stunden bei 180°				4 Stunden bei 130–135°			
	A	B	C	D	A	B	C	D
180–190	—	0.2	0.6	0.9	—	0.54	2.6	14.04
190–195	0.2	0.3	0.6	0.5	0.14	0.32	1.24	11.75
195–200	0.2	0.2	0.3	0.7	—	0.35	5.64	6.31
200–205	0.2	0.2	0.4	0.3	0.15	0.78	2.02	4.37
205–210	0.2	0.1	0.5	0.4	—	1.36	1.2	4.1
210–215	0.3	0.1	0.6	0.7	0.12	0.4	7.56	1.01
215–220	0.2	0.2	0.6	0.8	—	0.38	3.67	5.15
220–225	0.3	0.6	0.5	0.6	0.11	0.3	2.35	1.25
225–230	0.3	0.5	0.4	0.6	0.05	0.72	1.56	9.62
230–235	0.2	0.9	0.3	0.5	0.25	0.02	1.23	1.32
235–240	0.2	0.7	1.9	0.6	0.12	0.02	1.05	0.27
240–245	0.5	1.0	2.4	0.8	0.2	0.21	0.6	—
245–250	0.2	0.5	1.8	0.7	0.94	0.37	0.82	—
250–255	0.9	1.0	1.9	0.8	0.95	1.15	0.65	—
255–260	1.0	0.7	1.8	0.6	2.27	1.61	0.45	—
260–265	1.9	1.8	3.2	0.7	4.18	0.88	0.92	—
265–270	2.1	2.0	2.7	1.0	6.78	2.3	0.95	—
270–275	7.7	3.0	5.7	1.2	18.23	2.31	1.18	—
275–280	16.1	7.8	1.7	1.9	—	9.39	1.28	—
280–285	3.4	10.0	1.9	3.4	—	10.37	2.59	—
285–290	2.2	4.8	1.7	4.7	—	2.2	—	—
290–295	—	0.9	0.2	5.9	—	—	—	—
295–300	—	1.2	0.2	1.8	—	—	—	—
300–305	—	—	0.5	0.3	—	—	—	—
305–310	—	—	0.6	0.8	—	—	—	—

Bei der Ermittlung der in den vier letzten Spalten aufgeführten Zahlen hat Hr. stud. Blumfeld ferner die folgenden Werthe erurt:

	A	B	C	D
Vorläufe — 180°	0.96 g	1.7 g	2.05 g	0.63 g
Rückstand	2.32 »	2.82 »	6.36 »	6.15 »
Bromhydrat (Theorie 37.6)	36.47 »	34.38 »	29.47 »	13.98 »
Procente der Umsetzung	96.42 »	91.04 »	78.29 »	36.93 »

Die den Fractionscolonnen entsprechenden Curven sind in den Tafeln IV (Ausbeuten bei 130°) und V (Ausbeuten bei 180°) auf S. 2471 enthalten.

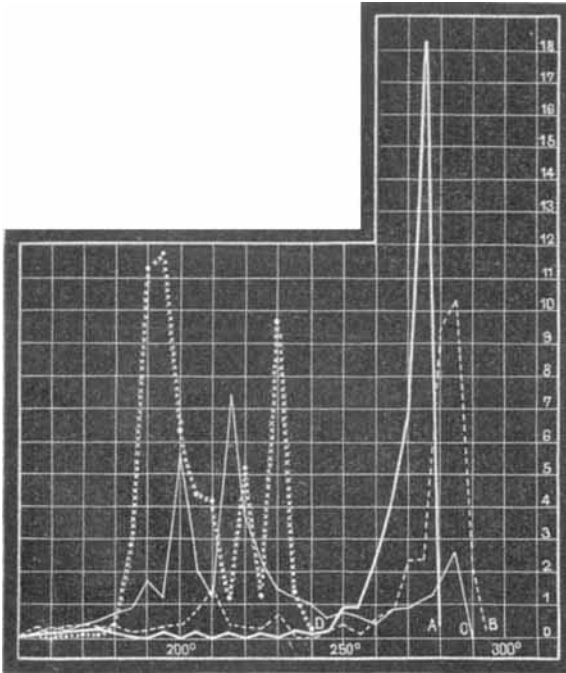


Fig. IV.

Der Vergleich der Tafel IV mit Tafel I der XIV. Abhandlung (Anilin) ergibt grosse Analogie, ebenso der Vergleich zwischen V und II. Es verhält sich danach also das Paratoluidin dem Anilin sehr ähnlich, während, wie Tafel III der vorhergehenden (XVII.) Abhandlung illustriert, Orthotoluidin bei allen Verkettungen, besonders aber bei solchen mit Verzweigungen (Isobutter- und Isovalerian-Derivate), grosse Abweichungen zeigt. Die Ausbeutecurven lassen fernerhin erkennen, dass man für den quantitativen Verlauf der Verkettungen direct die aus den gewonnenen Bromhydratmengen er-

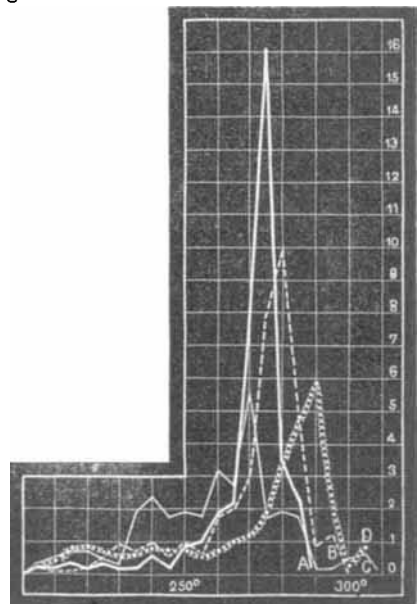


Fig. V.

mittelten Umsetzungsprocente den theoretischen Erörterungen zu Grunde legen darf, da oberhalb der Siedegrenzen der Verkettungsproducte keine Nebenproducte beobachtet wurden und die Vorläufe sich als Gemische der nicht in Reaction getretenen Ausgangsmaterialien erwiesen. Es ist nur noch darauf hinzuweisen, dass die letzteren noch in geringem Betrage während der fractionirten Destillation in Reaction treten, woraus sich die starken Knickungen der Vorlaufcurven erklären.

Für die in späteren Abhandlungen zu beschreibenden Umsetzungen der übrigen Anilinsubstitutionsproducte konnte in Anbetracht der vorstehend mitgetheilten Beobachtungen von der Anfertigung der Ausbeutecurven abgesehen werden.

7. 5.35 g Base; 4.87 g α -Bromisobuttersäureester. 4 Stunden bei 100°. Erhalten: 1.8 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g) mit 42.40 pCt. Brom (Theorie 42.55 pCt.).

Procente der Umsetzung: 38.80.

8. 5.35 g Base; 6.08 g α -Bromphenylessigsäureäthylester, wie sub 7. Erhalten: 2.01 g Bromhydrat mit 42.41 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 42.77.

Das Verkettungsproduct:

α -*p*-Toluido-phenylessigsäureäthylester,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$,

krystallisirte aus einem Gemisch von Aether und Ligroin in farblosen silberglänzenden Nadelchen vom Schmp. 85—86°.

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

Gef. » » 75.60, » 7.26.

9. Nach Versuchen des Hrn. stud. Budny verläuft die Umsetzung des *p*-Toluidins mit dem Chloracetamid in ganz derselben Weise, wie ich dies früher¹⁾ für Anilin beschrieben habe.

p-Tolyliminodiessigsäureimid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NH}$,
 10 g *p*-Toluidin und 10 g Chloracetamid wurden erhitzt; bei 85° trat freiwillige Temperaturerhöhung ein, die durch Kühlung des Gefäßes gemässigt wurde. Nachdem weiter 1½ Stunden auf 150° erhitzt worden war, erstarrte die heiss ausgegossene Reaktionsmasse zu einem braunrothen Glase. Dieses wurde zerkleinert, mit Wasser wiederholt ausgekocht — in den Auskochungen konnte Chlorammonium nachgewiesen werden — und das in Wasser ungelöst Gebliebene mit Alkohol übergossen. Während eine dunkelgefärbte Beimengung in Lösung ging, hinterblieb ein weisses Pulver. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde dasselbe in farblose, stark glänzende Schüppchen vom Schmp. 195° verwandelt.

¹⁾ Diese Berichte 22, 1809; vergl. P. J. Meyer, l. c. 8, 1153.

Analyse: Ber. Procente: C 64.71, H 5.88, N 13.73.

Gef. » » 64.81, » 6.01, » 13.78, 13.80.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, in verdünnten Mineralsäuren, etwas leichter löslich in kaltem Eisessig, in heissem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform, kaltem und heissem Aceton, heissem Eisessig, sowie in concentrirten Mineralsäuren.

Neben diesem Product trat noch ein zweiter Körper in sehr geringer Menge auf, der allmählich aus den oben erwähnten kalten, alkoholischen, dunkelgefärbten Extracten auskrystallisirte. Er schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Benzol zwischen 173—175° und enthielt 73.41 pCt. C, 6.3 pCt. H. Zur weiteren Bestimmung reichte das Präparat nicht aus.

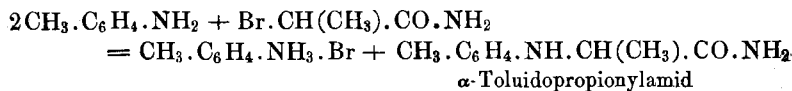
Will man aus dem Chloracetamid das einfache Toluidosubstitutionsproduct

p-Toluidoacetamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, erhalten, dessen Homologe ohne weiteres nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren entstehen (siehe unten), so ist es nöthig, dem Gemisch von 10.7 g *p*-Toluidin und 9.3 g Chloracetamid trocknes Natriumacetat zuzusetzen. Die heftige Reaction findet bei 130° statt. Das Product wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und schmilzt dann bei 163°, wie P. J. Meyer¹⁾ angiebt.

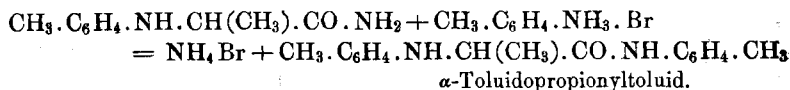
Analyse: Ber. Procente: C 65.85, H 7.32, N 17.07.

Gef. » » 65.13, » 7.67, » 16.69.

10. Das Verhalten des *p*-Toluidins zu α -Brompropionsäureamid studirte Hr. Schischkow. Dabei stellte sich heraus, dass ebenso wie bei der Combination dieses Amids mit Anilin zwei Producte zu erhalten sind:



und bei höherer Temperatur:



Der letztere Körper wird in grösserer Ausbeute erhalten, wenn die Base im Ueberschuss ist, in geringerer Menge, wenn gleiche Mengen der Componenten aufeinander einwirken. Eine doppelte Substitution, wie bei den Essigsäurederivaten (s. oben sub. 9) war nicht zu erzielen.

¹⁾ Diese Berichte 8, 1160.

2 g Amid und 2.8 *p*-Toluidin (2 Mol.) verflüssigten sich bei 68° und schieden bei weiterem Erwärmen, wobei die Temperatur der Masse rasch stieg, bei 80° Krystalle aus. Diese werden in Alkohol gelöst, das Bromhydrat durch Aether ausgefällt, und die beim Verdunsten des Filtrats sich ausscheidenden, grossen, rhombenförmigen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie schmolzen bei 145° und sind identisch mit dem von F. Tiemann und R. Stephan¹⁾ aus dem entsprechenden Nitril dargestellten Toluidopropionsäureamid.

Analyse: Ber. Procente: C 67.41, H 7.87, N 15.73.
Gef. » » 67.14, » 8.12, » 15.72.

Derselbe Körper entstand auch, als 10 g Amid mit 7 g Toluidin (gleiche Mol.) erhitzt wurden. Die Ausbeute betrug 65 pCt.

Beim weiteren Erhitzen der Ingredientien wurde die bei etwa 80° festgewordene Masse wieder flüssig (bei 145–155°) und späterhin trat wieder eine feste Masse auf. Es wurde zuletzt bis 180° erhitzt. Beim Aufarbeiten der Reaktionsmasse mit Alkohol blieb Bromammonium zurück. Aus den alkoholisch-ätherischen Filtraten fielen kleine Sternchen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 158° schmolzen.

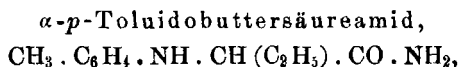
Dieselbe Verbindung wurde erhalten und dadurch in ihrer Constitution erkannt, als *p*-Toluidin (2 Mol.) mit α -Chlorpropionsäure-*p*-toluid erhitzt wurde. Die dabei gewonnenen Krystalle schmolzen gleichfalls bei 158° und erwiesen sich, wie die obigen, durch die Analysen als:

α -*p*-Toluidopropionsäure-*p*-toluid.

Analyse: Ber. Procente: C 76.12, H 7.47, N 10.45.
Gef. » » 76.02, » 7.85, » 9.85.
» » » 75.95, » 7.60, » 10.22.

11. Hr. stud. Gorski fand, dass die Einwirkung von *p*-Toluidin (1 oder 2 Mol.) auf α -Brombuttersäureamid in der Weise vor sich geht, dass das bei 70° flüssig gewordene Gemisch zwischen 115° und 120° Krystalle ausscheidet. Diese lieferten nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder aus Benzol Nadeln vom Schmp. 138°. Dieselben sind in Alkohol, Aceton, Chloroform leicht, in Aether, kaltem Benzol und heissem Ligroin schwer löslich.

Nach den Analysen liegt das erwartete

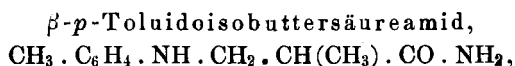


vor.

¹⁾ Diese Berichte 15, 2037.

Analyse: Ber. Procente: C 68.75, H 8.33, N 14.58.
 Gef. » » 69.10, » 8.68, » 14.65.
 » » » 14.77.

12. In analoger Weise verlief die von Hrn. stud. Robakowski verfolgte Umsetzung zwischen *p*-Toluidin und α -Bromisobuttersäureamid. Die Reaction tritt bei 128° ein. Durch Auskochen mit heissem Wasser wurden röthliche Lösungen erhalten, aus denen sich allmählich Krystalle absetzten, die durch Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Es erscheinen schliesslich Nadeln oder (anscheinend monokline) Prismen vom Schmp. 144°, die in Alkohol Benzol, Chloroform, Aceton, Ligroin löslich, in Aether und kaltem Wasser schwer löslich waren und nach der Analogie mit dem in der XV. Abhandlung Mitgetheilten das



sein dürften.

Analyse: Ber. Procente: C 68.75, H 8.33, N 14.58.
 Gef. » » 68.71, » 8.67, » 14.41.

13. Die *p*-Toluidbildung aus den Salzen der Base mit einigen Säuren hat Hr. Liebers vorläufig dahin aufgeklärt, dass das *p*-Toluidin sich wieder dem Anilin nähert, im Gegensatz zum *o*-Toluidin (vergl. XVII. Abhandlung), ja sogar dasselbe bei Essig- und Glycol-Säure in der Geschwindigkeit übertrifft.

H . CO	95.0 pCt.		
CH ₃ . CO	31.6 »	HO . CH ₂ . CO	44.6 pCt.
C ₂ H ₅ . CO	11.9 »	HO . CH(CH ₃) . CO	26.5 »
<i>n</i> -C ₃ H ₇ . CO	3.0 »	HO . CH(C ₆ H ₅) . CO	14.7 »
<i>i</i> -C ₃ H ₇ . CO	3.4 »	HO . C(CH ₃) ₂ . CO	1.2 »
<i>i</i> -C ₃ H ₇ . CH ₂ . CO	0.0 »		

Die aromatischen Säuren wie Benzoë-, Phenylessig-, β -Phenylpropion- und Zimmt-Säure zeigten auch hier, wie mit Anilin, bei 100° keine Toluidbildung.