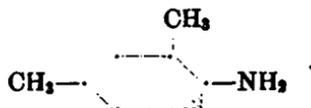


443. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
 XIX. Metaxylidin im Vergleich mit Anilin und den Toluidinen.

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

(Eingegangen am 14. October.)

Das zu den folgenden Versuchen benutzte *m*-Xylidin besitzt die Constitution



Falls der Benzolkern in diesen Homologen des Anilins eine gewisse Starrheit besitzt, müssten sich bei den Verkettungen dieses Xylidins die für *o*- und *p*-Toluidin beobachteten Einflüsse der Methylgruppen combinirt zeigen.

Ich gebe zunächst die Zahlenresultate.

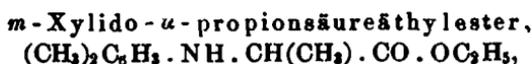
1. 6.05 g Base; 4.5 g Brompropionsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Erhalten: 4.6 g Bromhydrat (Theorie 5.05 g) vom Schmp. 189—190° (reines Salz 195—196°), Dissociationspunkt 153° (reines Salz 163°). Bromgehalt: 39.87 pCt. (ber. 39.60). Die Salzbildung begann nach 20 Minuten.

Procente der Umsetzung: 90.90.

2. 24.2 g Base; 18.1 g Brompropionester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten: 19.45 g Bromhydrat (Theorie 20.20). Schmp. 180°. Bromgehalt 39.60 pCt.

Procente der Umsetzung: 96.28.

Das Verkettungsproduct, der



stellt grosse wasserklare Prismen dar. Schmp. 42°. Sdp. 274—275° bei 753 mm.

Analyse: Ber. Procente: C 70.58, H 8.60.

Gef. • » 70.21, • 8.80.

3. 24.2 g Base; 19.5 g α -Brombuttersäureäthylester wie sub 2. Erhalten: 18.03 g Bromhydrat vom Schmp. 190° mit 39.65 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 89.28.



ist ein wasserklares Oel, das nicht fest wurde. Sdp. 285—290° bei 753 mm.

Analyse: Ber. Procente: C 71.48, H 8.93, N 5.95.

Gef. » » 71.33, » 9.25, » 6.32.

4. 24.2 g Base; 19.5 g α -Bromisubuttersäureäthylester wie sub 2. Erhalten 12.4 g Bromhydrat vom Schmp. 200° mit 39.71 pCt. Brom.
Procente der Umsetzung: 61.38.

Diese vermuthlich aus der α - und β -Verbindung bestehenden Verkettungsproducte¹⁾ gingen als wasserklare Oele hauptsächlich zwischen 270 — 275° (bei 787 mm) über, und gaben folgende Analysenresultate:

Analyse: Ber. Procente: C 71.48, H 8.93, N 5.95.

Gef. » » 71.84, » 9.48, » 6.21.

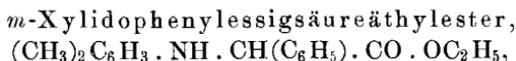
5. 24.2 g Base; 20.9 g α -Bromisovaleriansäureäthylester wie sub 2. Erhalten 2.9 g Bromhydrat, Schmp. 200° mit 39.35 pCt. Brom.
Procente der Umsetzung: 14.35.

Wegen der geringen Umsetzung verlohnte es sich nicht, das Verkettungsproduct zu isoliren.

6. 6.05 g Base; 4.87 g Bromisobutterester wie sub 1. Erhalten: 0.94 g Bromhydrat (Theorie 5.05) mit 39.51 pCt. Brom.
Procente der Umsetzung: 18.61.

7. 6.05 g Base; 6.08 g α -Bromphenyllessigsäureäthylester wie sub 1. Erhalten 3.43 g Bromhydrat mit 39.63 pCt. Brom.
Procente der Umsetzung: 67.92.

Das Verkettungsproduct, der



krystallisirt aus Ligroin in kleinen farblosen Stäbchen und in warzenförmig geordneten Prismen. Schmp. 90.5° .

Analyse: Ber. Procente: C 76.32, H 7.42.

Gef. » » 76.22, » 7.32.

8. Für den Process



hat Hr. stud. Liebers mittels einer bei 100° durchgeführten Versuchsreihe (1 Stunde) folgende Werthe ermittelt (Procente der Umsetzung):

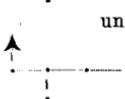
| X | Proc. | X | Proc. |
|---|-------|--|-------|
| H | 94.6 | — | — |
| CH ₃ | 26.2 | HO · CH ₂ | 20.4 |
| C ₂ H ₅ | 3.6 | HO · CH · CH ₃ | 11.8 |
| <i>n</i> -C ₃ H ₇ | 0.9 | HO · CH (C ₆ H ₅) | 6.1 |
| <i>n</i> -C ₄ H ₉ | 1.8 | HO · CH (C ₂ H ₅) | 4.9 |
| <i>i</i> -C ₃ H ₇ | 0.3 | HO · C (CH ₃) ₂ | 2.4 |

Bemerkenswerth erscheint das starke Abfallen der Werthe bei den Fettsäuren, indem hier das Xylidin in noch höherem Grade, als das *o*-Toluidin sich der Kohlenstoff-Stickstoffverkettung widersetzt.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2326.

Die folgenden Tabellen enthalten die aus der vorliegenden Abhandlung sowie aus der XIV., XVII. und XVIII. Mittheilung entnommenen Verkettungsgrenzen für Anilin, die drei Toluidine und das *m*-Xylidin.

Aus den bei 100° durchgeführten Versuchsreihen mit I. Brompropion-, II. Bromphenylessig-, III. Bromisobutter - Säureäthylester wurden folgende Procentwerthe ermittelt:

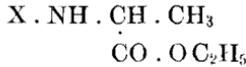
| 100° |  |  |  |  |  |
|--|---|---|---|---|---|
| I.  | 95 | 54 | 94 | 92 | 91 |
| II.  | 68 | 43 | 47 | 43 | 68 |
| III.  und  | 29 | 19 | 62 | 38 | 19 |

Zum Vergleich liegen ferner die bei 120° unter Anwendung grösserer Mengen für Brompropion- (IV), Brombutter- (V), Bromisobutter- (VI) und Bromisovalerian-Säureäthylester (VII) ermittelten Zahlen vor.

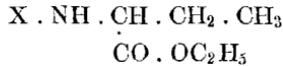
| 120° |  |  |  |  |  |
|------|---|---|---|---|---|
| IV | 94 | 97 | 94 | 93 | 96 |
| V | 86 | 84 | 87 | 92 | 89 |
| VI | 66 | 40 | 81 | 77 | 61 |
| VII | 23 | 15 | 19 | 38 | 14 |

Zahlreiche Controllversuche ergaben, dass, wenn man genügende Sorgfalt auf die Reinigung der gewogenen und titrirten Bromhydrate verwendet, die Schwankungen der Versuchswiederholungen im Maximum ± 2 Procente betragen.

Hiernach ergibt sich, dass in Bezug auf die Bildung der Proionsäurederivate (I und IV)

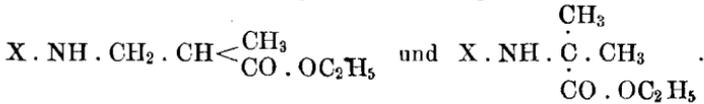


bei 120° der Einfluss von X der gleiche ist, bei 100° aber Ortho-Toluidin den niedrigsten Werth liefert. Die Verkettung zum Buttersäurederivat (V) bei 120°



ergiebt gleichfalls einen nahezu gleichen Einfluss von X, höchstens kann man von einer geringen begünstigenden Wirkung der Para-Methylgruppe sprechen.

In Bezug auf die Isobuttersäureverkettung (III und VI) liegen die Verhältnisse insofern complicirter, als hierbei, wie öfters betont wurde, intermolekulare Umlagerungen vorkommen, die im Sinne meiner dynamischen Hypothese als ein »Ausweichen gegenüber der Collision« aufzufassen sind. Wie bedeutend für diese Reactionsgruppe der Einfluss der Temperatur ist, zeigt die folgende Tabelle:

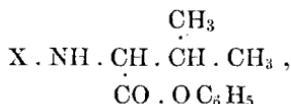


| X | 100° | 120° | 130° | 180° |
|---|------|------|------|------|
| C_6H_5 | 29 | 66 | 68 | 88 |
| <i>o.</i>  | 19 | 40 | 54 | — |
| <i>m.</i>  | 62 | 81 | — | — |
| <i>p.</i>  | 38 | 77 | 78 | — |
|  | 19 | 61 | — | — |

Der beschleunigende Einfluss der *p*- und der hemmende Einfluss der *o*-Methylgruppe tritt sowohl bei den Toluidinen als auch bei der

Combination (Xylidin) besonders bei 120° deutlich hervor. Die *m*-Methylgruppe ist schon bei 100° als die für obige Gebilde aller-
günstigste anzusehen.

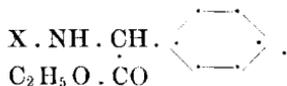
Die Bildung der Isovaleriansäurederivate,



bleibt bei allen Basen hinter sämtlichen Verkettungsfortschritten am meisten zurück, was vollständig mit dem seiner Zeit bei den Malon- und Acetessig-Estern ermittelten Resultaten zusammenfällt. Relativ noch am günstigsten erscheint hier noch das *p*-Toluidin, während die *m*-Methylgruppe einen stark hemmenden Einfluss ausübt, sodass, wie ein besonderer Versuch ergab, *m*-Toluidin bei 100° mit 10 pCt. Umsatz den geringsten Werth aufwies, der erst bei 120° dem Einfluss des *o*-Methyls des *o*-Toluidins und des Xylidins annähernd gleichkommt.

Auf diese Verhältnisse ausführlicher einzugehen, behalte ich mir vor, bis ich das bei anderen Biderivaten des Benzols gewonnene Zahlenmaterial mitgetheilt haben werde.

Es erübrigt noch die Verkettungen des Phenylessigesters zu charakterisiren:



Wie die erste der obigen Tabellen zeigt, verschlechtert Phenyl im Vergleich zum Methyl der Propionsäure bei allen Basen. Der Einfluss von X ist für die drei Toluidine der gleiche (43–47 pCt.), ferner übt Phenyl von X aus den gleichen Einfluss aus wie *m*-Xylyl (68 pCt.). Aus dem »Stärkeverhältniss« der Basen allein ist dies kaum zu verstehen. Es wird wohl auch hierbei der »räumliche Factor« der ausschlaggebende sein. Ueber diesen specielle Speculationen anzustellen, erscheint mir aber verfrüht, da wir ja z. Z. leider noch gar nichts über die räumlichen Verhältnisse der Schwingungsbahnen der Benzolderivate wissen. Meine weiteren Studien werden hoffentlich auch hierüber einigen Aufschluss bringen.

Für die werthvolle Hülfe, die mir die Herren Dr. E. Wedekind und Dr. H. Guntrum bei mehreren der in den Abhandlungen XVII bis XIX beschriebenen Versuche geleistet haben, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.