

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

XX.) Die Chloraniline.

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

(Eingegangen am 15. November.)

Das zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen benutzte *o*-Chloranilin stammte aus der H. König'schen Fabrik in Leipzig-Plagwitz, ging bei 758 mm von 208—213° über und erwies sich bei der Analyse nach Carius als das Monochlorderivat.

Analyse: Ber. Procente: Cl 27.79.

Gef. » » 27.81.

1. 6.37 g Base; 4.5 g α -Brompropionsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Die Salzabscheidung begann nach 20 Minuten. Erhalten: 3.15 g Bromhydrat vom Schmp. 207—208° (reines Salz 202—204°), Dissociationspunkt 158° (reines Salz 148°). Bromgehalt: 38.60 pCt. (ber. 38.36).

Procente der Umsetzung: 60.57.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in das ätherische Filtrat schied sich ein krystallinischer Körper aus (3.05 g), welcher der Hauptsache nach das Chlorhydrat der nicht in Reaction getretenen Base war. Er schmolz bei 207° (reines Salz 204—205°) und enthielt 19.67 pCt. Chlor, während für Chloranilinchlorhydrat 21.64 pCt., für das Chlorhydrat des Verkettungsproductes 13.44 pCt. Chlor sich berechnen. Das Filtrat wurde an der Luft destillirt. Die Hauptmenge ging von 280—285° über und blieb auch in der Kälte ölig. Nach der Analyse liegt der erwartete

o-Chloranilino- α -propionsäureäthylester,Cl . C₆H₄ . NH . CH(CH₃) . CO . O C₂H₅,

vor.

Analyse: Ber. Procente: C 58.02, H 6.15, N 6.15.

Gef. » » 58.18, » 6.47, » 6.20.

2. 6.37 g Base; 4.87 g α -Bromisobuttersäureäthylester wie sub 1. Erhalten: 0.45 g Bromhydrat vom Schmp. 209°. Im Filtrat durch Chlorwasserstoff: 7.6 g Chlorhydrat (ber. 7.5 g) vom Schmp. 200—202° mit 20.58 pCt. Chlor (ber. für Chloranilinchlorhydrat: 21.64 pCt.).

Procente der Umsetzung: 8.65.

3. 6.37 g Base; 6.08 g α -Bromphenylelessigsäureäthylester, wie sub 1. Erhalten: 2.53 g Bromhydrat mit 38.63 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 48.65.

1) XIV.—XVI. Abhandlung: Diese Berichte 30, 2303—2322; XVII.—XIX.: daselbst S. 2464—2480.

Aus dem nach dem Verdunsten des Aethers hinterbliebenen dunkelen Oel schieden sich nach längerem Stehen in der Kälte viereckige farblose Kryställchen aus, deren Reinigung dadurch erschwert wurde, dass sie in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich waren. Aus Ligroin schieden sich, nach vollständigem Verdampfen der Flüssigkeit, schöne Krystalle vom Schmp. 53—54° aus, welche nach der Analyse das erwartete Verkettungsproduct darstellen.

o-Chloranilino- α -phenylessigsäureäthylester,
 $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Analyse: Ber. Procente: C 66.32, H 5.53.
 Gef. » » 66.21, » 5.88.

Das weiterhin verwendete *m*-Chloranilin, von der Firma Kahlbaum in Berlin bezogen, ergab bei der Rectification von 50.3 g bei 761.5 mm folgendes Bild:

Vorlauf	0.65 g	235—247°	6.25 g
205—215°	15.40 »	Rückstand	1.34 »
215—225°	14.70 »	Summa	50.24 g
225—235°	11.90 »		

Da in der Litteratur der Sdp. 230° angegeben ist, wurde die von 225—235° übergegangene Fraction benutzt. Dieselbe besass den richtigen Chlorgehalt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 27.79.
 Gef. » » 27.79.

4. 6.37 g Base; 4.5 g α -Brompropionsäureäthylester wie sub 1. Erhalten: 4.5 g Bromhydrat (Theorie 5.20 g), Schmp. 217° (reines Salz 253—256°), Zersetzungspunkt 155° (reines Salz 177°). Bromgehalt: 38.36 (ber. 38.36) pCt.

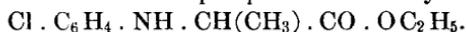
Procente der Umsetzung: 86.54.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in das Filtrat fielen 5.1 g Chlorhydrat aus. Da aber die nicht in Reaction getretene Base nur 1.12 g liefern konnte, muss hier das Salz des Verkettungsproductes mit ausgefallen sein. Mit dieser Annahme stimmt der niedrige Dissoziationspunkt 70° (reines *m*-Chloranilinchlorhydrat 251°) überein, ferner der Chlorgehalt, welcher in verschiedenen Portionen des öfter dargestellten Productes zwischen 10.07 und 12.72 pCt. schwankte. Für den Chlorgehalt des Verkettungsproductes berechnen sich 13.44, für Chloranilinchlorhydrat 21.64 pCt. Chlor.

Zur Isolirung des Verkettungskörpers wurde daher bei einer Wiederholung des Versuches mit 20 g Base, 14.2 g Ester, die 4 Stdn. auf 125° erhitzt wurden, nach erfolgter Umsetzung lediglich das

Bromhydrat nur durch Benzol ausgeschieden, filtrirt und das Filtrat destillirt. Der

m-Chloranilino- α -propionsäureäthylester,



ging zwischen 288—294° über, erstarrte nach kurzem Stehen und lieferte beim Umkrystallisiren aus Ligroin grosse, farblose, monokline Tafeln, die in allen gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich sind. Schmp. 40.3°.

Analyse: Ber. Procente: N 6.15.

Gef. » » 6.36.

5. 6.37 g Base; 4.87 g α -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 1. Erhalten 1.09 g Bromhydrat mit 38.33 pCt. Brom (ber. 38.36). Im Filtrat fällte Chlorwasserstoffgas 7 g Chlorhydrat vom Schmp. 215°, welches der Hauptsache nach das Salz der Base (Schmp. 240—297° Zersetzungspunkt 251°) sein dürfte. Die Menge desselben sollte 6.75 g betragen, der Chlorgehalt 21.64 pCt., während er bei verschiedenen Darstellungen zu 18.71—20.48 pCt. ermittelt wurde.

Procente der Umsetzung: 20.96.

6. 6.37 g Base; 6.08 g α -Bromphenylelessigsäureäthylester, wie sub 1. Erhalten 3.69 g (Theorie 5.2 g) Bromhydrat mit 38.35 pCt. Brom (ber. 38.36).

Procente der Umsetzung: 70.96.

Das Verkettungsproduct erschien, nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin, in Form farbloser Krystallwarzen vom Schmp. 88—88.5°.

m-Chloranilino- α -phenylelessigsäureäthylester,



Analyse: Ber. Procente: C 66.32, H 5.53.

Gef. » » 66.43, » 5.53.

Das *p*-Chloranilin von König in Leipzig-Plagwitz schmolz bei 71—72° und war rein.

Analyse: Ber. Procente: Cl 27.79.

Gef. » » 27.49.

7. 6.37 g Base; 4.5 g α -Brompropionsäureäthylester, wie sub 1. Erhalten: 4.78 g Bromhydrat (Theorie 5.2 g), Schmp. 243° (reines Salz 245—246°), Zersetzungspunkt 184° (reines Salz 185°). Bromgehalt: 38.40 pCt. (ber. 38.36).

Procente der Umsetzung: 91.82.

Aus dem Filtrat fällte Chlorwasserstoff 4.2 g Chlorhydrat, welches das Salz des Verkettungsproductes darstellt, Schmp. 237°, Dissociationspunkt 65°. Chlorgehalt: 13.69 pCt. (ber. 13.44). Das Verkettungsproduct selbst wurde aus einer anderen Portion gewonnen, indem das Filtrat des Bromhydrates destillirt wurde. Zwischen 300—306° ging ein dickflüssiges Oel über, welches bisher nicht erstarrte.

p-Chloranilino- α -propionsäureäthylester.

Analyse: Ber. Procente: N 6.15.

Gef. » » 6.54, 6.28.

8. 6.37 g Base; 4.87 g α -Bromisobuttersäureester, wie sub 1. Erhalten 1.2 g Bromhydrat (Theorie 5.2 g), Schmp. 228—230°. Bromgehalt: 38.26 pCt. Das Filtrat lieferte mit Chlorwasserstoff 5.7 g Chlorhydrat der Base (ber. 6.31 g) mit 20.23 pCt. Chlor (ber. 21.64).

Procente der Umsetzung: 23.08.

9. 6.37 g Base; 6.08 g α -Bromphenyllessigsäureäthylester, wie sub 1. Erhalten 3.75 g Bromhydrat (Theorie 5.2 g) mit 38.32 pCt. Brom (ber. 38.36 pCt.).

Procente der Umsetzung: 72.11.

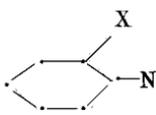
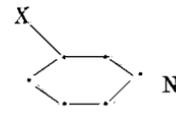
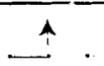
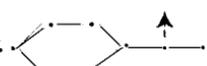
Das Verkettungsproduct krystallisirt leicht aus dem Filtrat und wird durch Umkrystallisiren aus Ligroin in der Form farbloser Säulen und vierseitiger Tafeln vom Schmp. 87.8° erhalten:

p-Chloranilino- α -phenyllessigsäureäthylester.

Analyse: Ber. Procente: C 66.32, H 5.53.

Gef. » » 66.12, » 5.69.

Den Einfluss der Substituenten auf die Verkettung (Procente) zeigt folgende Tabelle. I. Propion-, II. Phenyllessig-, III. Isobuttersäurederivat:

100°						
X:	Cl	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl	CH ₃
I. 	61	54	87	94	92	92
II. 	49	43	71	47	72	43
III.  und (?)	9	19	21	62	23	38

Es ergibt sich aus diesem Vergleich, dass für die Propionderivate (I) Chlor und Methyl in analogen Stellungen im Ganzen denselben Einfluss ausüben. Bei den Phenyllessigsäurederivaten (II) hatte sich ein Einfluss des Methylortes nicht gezeigt, während für Chlor der deprimirende Einfluss der Orthostelle deutlich hervortritt. Die Verkettungen mit dem Isobuttersäurerest (III) verlaufen am schlechtesten, wenn Chlor oder Methyl in Orthostellung sich befinden; während dann aber bei Chlor die Metastellung im Vergleich zur Parastellung keinen Unterschied hervorruft, hemmt Methyl in Parastellung bedeutend mehr, als in Metastellung. Ich begnüge mich fürs Erste mit der Constatirung dieser Erscheinungen und komme am Schluss der XXII. Abhandlung auf dieselben zurück.

Auch bei diesen Versuchen erfreute ich mich der ausgezeichneten Hilfe des Hrn. Dr. Guntrum.

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

XXI. Die Nitroaniline.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.)

(Eingegangen am 15. November.)

Um die Verkettung des *o*-Nitroanilins mit α -Brompropionsäureäthylester zu bewirken und zugleich die nöthigen Vergleichszahlen zu erhalten, musste zunächst ausprobiert werden, bei welchen Temperaturen die Nitrobasen reagiren und bei welchen Temperaturen ihre Bromhydrate noch beständig sind. Die Vorversuche ergaben u. A., dass zur Erzielung übereinstimmender Resultate die bei der Reaction entstandenen Bromhydrate durch Ausziehen mit heissem Aether von den nicht in Reaction getretenen Basen, sowie von den Verkettungsproducten getrennt werden müssen.

1. 6.9 g Base; 4.5 g Ester. 4 Stunden bei 100° ergaben kein Bromhydrat. Das Gemisch blieb flüssig und ging mit Aether vollständig in Lösung. Chlorwasserstoff fällte 7.8 g Salz (ber. 8.67) mit 19.02 pCt. Chlor (ber. 20.34). Dieses Salz schmolz wie das aus reiner Base bereitete bei 152—153° und dissociirte ebenso wie reines Salz bei 42°.

Procente der Umsetzung: 0.

2. 6.9 g Base; 4.5 g Ester. 4 Stunden bei 125—130°. Erhalten 0.75 g Bromhydrat vom Schmp. 199° (reines Salz: 195—198°), Dissociationspunkt 150° (reines Salz 121°). Bromgehalt: 36.36 pCt. (ber. 36.53). Im Filtrat durch Chlorwasserstoffgas: 6.55 g Salz (ber. 7.54 g) vom Schmp. 142—145°, Dissociationspunkt 66° mit 19.29 pCt. Chlor