

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

(ber. 20.34). Es waren mithin nur Spuren des Chlorhydrates des Verkettungsproductes ausgefallen.

Procente der Umsetzung: 13.71.

Um das Verkettungsproduct isoliren zu können, musste man daher auf höhere Temperaturen gehen, wobei natürlich nicht mehr darauf zu rechnen war, das *o*-Nitroanilinbromhydrat quantitativ zu fassen. Es erwies sich nach vielen Versuchen folgendes Verfahren als am günstigsten.

69 g Base und 45.25 g Ester werden 12 Stunden auf 160—170° erhitzt. Die Masse wird mit Aether und Chloroform versetzt und nach längerem Stehen von dem sich absetzenden braunen Oel abfiltrirt. In das Filtrat wird Chlorwasserstoff eingeleitet, das gefällte *o*-Nitroanilinchlorhydrat wird abfiltrirt, das Filtrat mehrere Male mit Wasser geschüttelt, geschieden, getrocknet und der Verdunstung an der Luft überlassen. Die allmählich entstehenden Krystalle (5 g) werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der

o-Nitroanilino- α -propionsäureäthylester,



bildet orangegelbe Nadeln, die bei 138° zusammensintern und bei 142.5° zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 11.76.

Gef. » » 12.08.

3a. 6.9 g Base; 4.87 g Bromisobuttersäureäthylester ergaben, 4 Stunden auf 100° erhitzt, keine Umsetzung.

3b. 6.9 g Base; 4.87 g α -Bromisobuttersäureäthylester. 4 Stunden bei 125—130°. Erhalten: 0.105 g Bromhydrat (Theorie 5.47), Schmp. 185—187°. Im Filtrat 7.75 g Chlorhydrat (ber. 8.55) vom Schmp. 146—149°, Dissociationspunkt 45°. Chlorgehalt 19.69 pCt. (ber. 20.34).

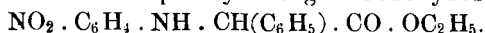
Procente der Umsetzung: 2.03.

4. 6.9 g Base; 6.08 g α -Bromphenyllessigsäureäthylester; wie sub 1. Erhalten: 2.31 g Bromgehalt (Theorie 5.47 g) mit 36.17 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 42.23.

Nach dem Verdunsten des Aethers erschienen orangegelbe dicke Prismen, die aus einem Gemisch von Aether und Ligroin umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 69—69.5° besaßen.

o-Nitroanilino-phenyllessigsäureäthylester,



Analyse: Ber. Procente: C 64.00, H 5.33.

Gef. » » 64.04, » 5.76.

m-Nitroanilin.

5. 6.9 g Base; 4.5 g α -Brompropionsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Erhalten: 3.24 g Bromhydrat (Theorie 5.47 g), Schmp. 217° (reines Salz 247°), Dissociationspunkt 173° (reines Salz 185°). Bromgehalt: 36.03 pCt. (ber. 36.53). Im Filtrat durch Chlorwasserstoffgas: 6.1 g Chlorhydrate, Schmp. 208° (reines *m*-Nitroanilinchlorhydrat: 215°), Dissociationspunkt 46° (reines Salz 119°). Chlorgehalt: 15.93 pCt. (ber. für Nitroanilinsalz: 20.34 pCt., für das Salz des Verkettungsproductes: 12.93 pCt.). Es bestand somit das Chlorhydrat aus einem Gemisch.
Procente der Umsetzung: **59.23.**

Der *m*-Nitroanilino- α -propionsäureäthylester,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$,

krystallisirt leicht aus den ätherischen Filtraten und stellt kleine gelbe Nadelchen dar vom Schmp. 203°.

Analyse: Ber. Procente: C 55.93, H 5.93.

Gef. » » 55.55, » 5.80.

6. 6.9 g Base; 4.5 g Brompropionester. 4 Stunden bei 125–130°. Erhalten: 4.76 g Bromhydrat (Theorie 5.47 g), Schmp. 201°; Bromgehalt: 36.67 pCt. (ber. 36.53). Im Filtrat: 0.7 g Chlorhydrat (ber. 1.14) vom Schmp. 203°, Dissociationspunkt 58° mit 20.18 pCt. Chlor (ber. für Nitroanilinchlorhydrat 20.34 pCt.).

Procente der Umsetzung: **86.95.**

7a. 6.9 g Base; 4.87 g α -Bromisobuttersäureäthylester, 4 Stunden auf 100°. Erhalten 0.47 g (Theorie 5.47 g), Bromhydrat mit 36.34 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: **8.54.**

7b. 6.9 g Base; 4.87 g α -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 6. Erhalten: 1.25 g Bromhydrat (Theorie 5.47 g), Schmp. 233–234°; Dissociationspunkt 153°. Bromgehalt: 36.55 pCt. Im Filtrat: 6.18 g Chlorhydrat (ber. 6.38 g), Schmp. 208°, Dissociationspunkt 67°; Chlorgehalt: 20.58 pCt. (ber. 20.34 pCt.).

Procente der Umsetzung: **22.90.**

8. 6.9 g Base, 6.08 g Phenylbromessigsäureäthylester, wie sub 5. Erhalten: 4.22 g Bromhydrat (ber. 5.47 g). Bromgehalt: 35.62 pCt. (ber. 36.53 pCt.).

Procente der Umsetzung: **77.15.**

Aus dem Filtrat des Bromhydrates krystallisirte zuerst das Verkettungsproduct, während späterhin braune Krystallwarzen von *m*-Nitroanilin sich ausschieden.

m-Nitroanilino- α -phenyllessigsäureäthylester,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

Aus Aether-Ligroingemisch wurden hellgelb gefärbte, rhombische Tafeln von Schmp. 83–84° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 64.00, H 5.33.
 Gef. » » 64.00, » 5.45.

p-Nitroanilin.

9. 6.9 g Base; 4.5 g α -Brompropionsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Erhalten 0.29 g Bromhydrat (Theorie 5.47 g), Schmp. 234° (*p*-Nitroanilinsalz: 225°), Dissociationspunkt 119° (reines Salz 138°). Im Filtrat 8.2 g Chlorhydrat (ber. 8.22 g), Schmp. 193° (*p*-Nitroanilinsalz 203—207°), Dissociationspunkt 48° (reines Salz 64°); Chlorgehalt: 20.02 pCt. (ber. 20.34 pCt.).

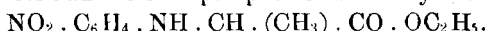
Procente der Umsetzung: 5.30.

10. 6.9 g Base; 4.5 g Brompropionester. 4 Stunden bei 125—130°. Erhalten: 4.4 g Bromhydrat (Theorie 5.47 g); Schmp. 218°, Dissociationspunkt 125°; Bromgehalt: 36.13 pCt.

Procente der Umsetzung: 80.29.

Aus dem ätherischen Filtrat des Bromhydrates wurde das nicht in Reaction getretene *p*-Nitroanilin durch Salzsäuregas gefällt. Das Verkettungsproduct schied sich beim Eindampfen des ätherischen Filtrats in Form gelber Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt wurden. Schmp. 86—87°.

p-Nitroanilino- α -propionsäureäthylester,



Analyse: Ber. Procente: C 55.47, H 5.88, N 11.76.

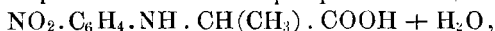
Gef. » » 55.80, » 5.93, » 11.77.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroïn, Eisessig, Aceton und heissem Aether, schwer löslich in kaltem Aether und in Wasser.

Die Verseifung des Esters wurde durch wässrige Kalilauge bewirkt. Die durch Schwefelsäure ausgefällte Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Goldgelbe Tafeln, Schmp. 147°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Benzol, schwer löslich in Ligroïn.

Die

p-Nitroanilino- α -propionsäure,



enthält ein Mol. Krystallwasser, welches im Vacuum nur bei 105° entweicht, an der Luft aber rasch wieder aufgenommen wird.

Analyse: Ber. Procente: H₂O 8.57, N 12.28.

Gef. » » 8.60, » 12.11.

11a. 6.9 g Base; 4.87 g α -Bromisobuttersäureäthylester gaben, 4 Stunden auf 100° erhitzt, keine Umsetzung.

11b. 6.9 g Base; 4.87 g α -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub. 10. Erhalten: 0.47 g Bromhydrat mit 36.54 pCt. Brom, Schmp. 224°, Dissociationspunkt 131°. Im Filtrat 6.85 g Chlorhydrat (ber. 7.99)

mit 20.17 pCt. Chlor (ber. für Nitroanilinchlorhydrat: 20.34) Schmp. 204⁰.
Dissociationspunkt 64⁰ (vgl. sub 9).

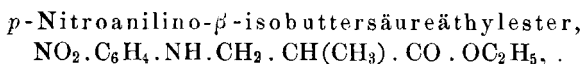
Procente der Umsetzung: 8.40.

Zur Darstellung des Verkettungsproductes wurde eine Reihe von Versuchen unternommen, die den Einfluss der Zeit bei 140⁰ erkennen lassen:

30 Minuten: kein Umsatz,	} Umsetzung.
1 Stunde: 16—18 pCt.	
4 Stunden: 27—29 »	

Nach der Trennung vom Bromhydrat durch Extrahiren mit siedendem Aether wurde aus der Aetherlösung die nicht in Reaction getretene Base durch Chlorwasserstoffgas als Salz gefällt, das Filtrat eingedampft, der Bromisobuttersäureester durch Erhitzen im Vacuum abdestillirt und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper stellt gelbe Nadeln vom Schmp. 74⁰ dar, welche in Alkohol, Benzol, Ligroïn, Eisessig, Aceton und heissem Aether leicht, in kaltem Aether schwer löslich sind.

Vermuthlich liegt hier, nach Analogie der sonstigen Verkettungen¹⁾, die β -Verbindung:



vor.

Analyse: Ber. Procente: C 57.14, H 6.35.
Gef. » » 56.70, » 6.37.

Die sub 10 und 11 beschriebenen Versuche wurden von Hrn. stud. Hellmann ausgeführt.

12. 6.9 g Base; 6.08 g Phenylbromessigsäureäthylester, wie sub 9. Erhalten: 3.45 g Bromhydrat (Theorie 5.47 g) mit 36.15 pCt. Brom (ber. 36.53 pCt.).

Procente der Umsetzung: 63.07.

Das Verkettungsproduct krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn in gelben, triklinen, dicken Tafeln mit pseudo-monoklinem Habitus.

Analyse: Ber. Procente: C 64.00, H 5.33.
Gef. » » 63.95, » 5.58.

Der *p*-Nitroanilino-phenylessigsäureäthylester schmilzt bei 120—120.5⁰.

¹⁾ Vgl. Bischoff-Walden, Handbuch der Stereochemie, S. 776 sub 7.