

483. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
 XXII. Nitrotoluidine im Vergleich mit den Nitro- und Chlor-
 Anilinen.

(Eingegangen am 15. November.)

Nitrotoluidin, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(NH_2)$, Schmp. 77.5°.

1. 7.6 g Base; 4.5 g α -Brompropionsäureäthylester; 4 Stunden bei 100°. Erhalten: 4.15 g Bromhydrat (Theorie 5.82 g) vom Schmp. 248° (Salz aus der Base 238°), Dissociationspunkt 170° (reines Salz 224°); Bromgehalt 34.38 (ber. 34.33) pCt. Die Abscheidung des Bromhydrates hatte nach 15 Minuten begonnen. Im ätherischen Filtrat fielen durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas 7.05 g Chlorhydrat aus, welche nach Schmp. (188°; reines Nitrotoluidinchlorhydrat 239°), Dissociationspunkt (40°; reines Salz 111°) und Chlorgehalt (14.15 pCt., ber. 18.83 für Nitrotoluidin-Chlorhydrat) ein Gemenge des Chlorhydrates der Base mit dem des Verkettungsproductes sein müssen.

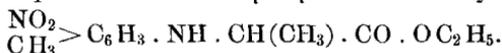
Procente der Umsetzung: 71.05.

2. 7.6 g Base; 4.5 g Brompropionsäureester. 4 Stunden bei 125—130°. Erhalten 5.13 g Bromhydrat, Schmp. 229—230°; Bromgehalt: 34.24 pCt. Im Filtrat durch Chlorwasserstoff: 7.72 g Salz vom Schmp. 100—105°, Dissociationspunkt 54°, welches der Hauptsache nach das Chlorhydrat des Verkettungsproductes war, da es 12.81 pCt. Chlor enthielt, während 12.30 berechnet sind.

Procente der Umsetzung: 88.18.

Zur Isolirung des Verkettungsproductes, des

2-Nitro-*p*-toluidino- α -propionsäureäthylesters,



wurde das ätherische Filtrat des Bromhydrates verdunstet. Der ölige Rückstand schied nach längerem Stehen Krystalle aus, die mechanisch vom Oel getrennt wurden. Durch Umkrystallisiren aus viel kaltem Alkohol wurden orangegelbe grosse Prismen vom Schmp. 64° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: N 11.11.

Gef. » » 11.20.

3. 7.6 g Base; 4.87 g α -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 2.42 g Bromhydrat (Theorie 5.82 g), Schmp. 244°, Dissociationspunkt 185°; Bromgehalt: 34.35 pCt. Im Filtrat 5.5 g Chlorhydrat (ber. 5.5 g) vom Schmp. 211—214°, Dissociationspunkt 93°; Chlorgehalt: 18.43 pCt. (ber. für Nitrotoluidinchlorhydrat 18.83). Hier war also nicht das Chlorhydrat des Verkettungsproductes ausgefallen.

Procente der Umsetzung: 41.58.

Das Verkettungsproduct selbst wurde nur in geringer Menge krystallinisch erhalten und stellte, nach dem Umkrystallisiren aus heissem, mit einigen Tropfen Alkohol versetzten Wasser, derbe gelbliche Krystalle vom Schmp. 80° dar.

4. 7.6 g Base; 6.08 g Phenylbromessigester, 4 Stunden bei 100°. Erhalten 4.9 g Bromhydrat (Theorie: 5.82 g) mit 34.07 pCt. (ber. 34.33) Brom.

Procente der Umsetzung: 83.55.

5. 15.22 g Base; 12.16 g Ester, 4 Stunden bei 120°. Erhalten 9.68 g (Theorie 11.66 g) Bromhydrat mit 33.81 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 81.75.

Das Verkettungsproduct ist bisher nicht im krystallinischen Zustand erhalten worden.

Nitrotoluidin, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NO_2)$, Schmp. 128°.

6. 7.6 g Base; 4.5 g α -Brompropionsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Kein Bromhydrat. Die Base hatte sich nicht aufgelöst. Aus der ätherischen Lösung durch Chlorwasserstoff: 8.4 g Chlorhydrat (Theorie 9.42 g) vom Schmp. 197° (reines Salz 199—200°), Dissoziationspunkt 62° (reines Salz 58°), mit 18.69 pCt. Chlor (ber. 18.83).

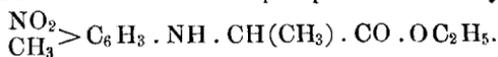
Procente der Umsetzung: 0.

7. 7.6 g Base; 4.5 g Ester. 4 Stunden bei 125—130°. Erhalten: 2.5 g Bromhydrat (Theorie 5.82 g) mit 34.09 pCt. (ber. 34.33) Brom. Schmp. oder Dissoziationspunkt wie bei reinem Salz 240° bzw. 156°. Im Filtrat: 4.6 g Chlorhydrat (ber. 5.38 g) mit 18.26 pCt. Chlor, Schmp. 172—173°, Dissoziationspunkt 60°.

Procente der Umsetzung: 42.44.

Das Filtrat vom Chlorhydrat wurde nach dem Verdunsten des Aethers rasch fest. Die aus sehr zarten seidenglänzenden Nadelchen bestehenden Krystalle wurden aus siedendem Alkohol, später aus siedendem Ligroin und Alkohol umkrystallisirt. So wurden schliesslich gelbe kleine Prismen vom Schmp. 103—104° erhalten.

5-Nitro-*o*-toluidino- α -propionsäureäthylester.



Analyse: Ber. Procente: N 11.11.

Gef. » » 11.14.

Der Körper ist in Aether leicht, in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in heissem Aethyl-, sowie in Methyl-Alkohol, Aceton, Benzol sehr leicht löslich. In Eisessig ist er leicht, in heissem Ligroin leichter, als in kaltem löslich.

8. 7.6 g Base; 4.87 g α -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 7. Erhalten 0.19 g Bromhydrat mit 32.83 pCt. Brom. Im Filtrat 8.1 g

Chlorhydrat (ber. 9.12 g) mit 18.38 pCt. Chlor, Schmp. 199° Dissoziationspunkt 58°.

Procente der Umsetzung: 3.26.

9. 7.6 g Base; 6.08 Phenylbromessigsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Erhalten: 2.63 g Bromhydrat (Theorie: 5.82 g) mit 34.32 pCt. Brom (ber. 34.33).

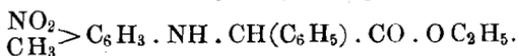
Procente der Umsetzung: 45.36.

10. 15.22 g Base; 12.16 g Ester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten: 7.02 g Bromhydrat mit 34.2 pCt. Brom, ber. 11.66 g.

Procente der Umsetzung: 59.97.

Das Reactionsproduct krystallisirte, nachdem durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas die nicht umgesetzte Base entfernt worden war, aus dem ätherischen Filtrat des Chlorhydrates allmählich aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden hellgelbe, dicke Nadeln vom Schmp. 118.3° erhalten.

5-Nitro-*o*-toluidinophenyllessigsäureäthylester,



Analyse: Ber. Procente: C 64.96, H 5.73.

Gef. » » 64.92, » 6.10.

Nitrotoluidin, $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{1}{\text{CH}_3})(\overset{3}{\text{NO}_2})(\overset{4}{\text{NH}_2})$ Schmp. 117°.

11. 7.6 g Base; 4.5 g α -Brompropionsäureester. 4 Stunden bei 100°.

Die bei 100° noch feste Base löste sich nach 20—35 Minuten auf; nach dem Erkalten wurde die Masse fest, aber nur Spuren Bromhydrat blieben als im Aether unlöslich zurück. Die ätherische Lösung gab mit Chlorwasserstoffgas 8.75 g Nitrotoluidinchlorhydrat (ber. 9.42 g). Schmp. 175° (reines Salz: 170—171°), Dissoziationspunkt 45° (reines Salz 46°), Chlorgehalt 18.27 (ber. 18.83) pCt.

Procente der Umsetzung: 0.

12. 7.6 g Base; 4.5 g Ester. 4 Stunden bei 125—130°.

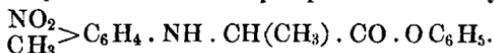
Erhalten 0.38 g Bromhydrat, durch Chloroform gereinigt, nachdem die Anwendung von Aether ergeben hatte, dass dem Salz Base beigemischt war; Schmp. 203—204° (Nitrotoluidinbromhydrat: 229—230°), Dissoziationspunkt 106° (reines Salz 112°); Bromgehalt 34.38 (ber. 34.33) pCt. Im Filtrat durch Chlorwasserstoffgas: 6.21 g Nitrotoluidinchlorhydrat, Schmp. 172—173° (reines Salz 170—171°), Dissoziationspunkt 60° (reines Salz 46°), Chlorgehalt 18.79 pCt. (ber. 18.83).

Procente der Umsetzung: 6.53.

Das Verkettungsproduct wurde isolirt, indem das Filtrat des Chlorhydrates partiell verdampft, der sich ölig unten abscheidende Brompropionester im Scheidetrichter getrennt wurde. Die in diesem

sowie in der Aetherschicht allmählich sich absetzenden Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol in der Form besonders schöner orangefarbener Prismen vom Schmp. 62° erhalten.

3-Nitro-*p*-toluidino- α -propionsäureäthylester,



Analyse: Ber. Procente: N 11.11.

Gef. » » 11.24.

13. 7.6 g Base; 4.87 g Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 12. Erhalten 0.16 g Bromhydrat mit 32.44 pCt. Brom; 8.5 g Chlorhydrat (ber. 9.17 g) mit 18.11 pCt. Chlor.

Procente der Umsetzung: 2.75.

14. 7 g Base; 6.08 g Phenylbromessigsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°.

Erhalten 1.0 g Bromhydrat (Theorie: 5.82 g) mit 34.75 pCt. Brom (ber. 34.75 pCt.).

Procente der Umsetzung: 17.18.

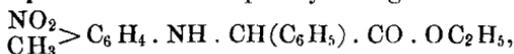
15. 15.22 g Base; 12.16 g Ester. 4 Stunden bei 120°.

Erhalten 4.59 g Bromhydrat (ber. 11.66 g) mit 31.64 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 36.27.

In das ätherische Filtrat des Bromhydrates wurde Chlorwasserstoff eingeleitet, das ausfallende Nitrotoluidinchlorhydrat abfiltrirt, das Filtrat durch Umschütteln mit Wasser vom Chlorwasserstoff befreit und dann die ätherische Schicht verdunstet. Der hierbei erhaltene feste Rückstand wurde aus Aether und aus Lignoïn umkrystallisirt.

3-Nitro-*p*-toluidino- α -phenylessigsäureäthylester.



stellt gelbrothe Krystallwarzen vom Schmp. 106° dar.

Analyse: Ber. Procente: C 64.96, H 5.73.

Gef. » » 64.68, » 5.88.

Ehe ich zur Discussion der gewonnenen Resultate übergehe, muss ich noch dankend die werthvolle Hilfe erwähnen, die mir auch bei den Versuchen mit den nitrirten Basen die HHrn. Dr. H. Gunt-rum und stud. Blumfeld geleistet haben.

Der Einfluss der Nitrogruppe auf den Verkettungsverlauf äussert sich folgendermaassen:

Am stärksten hemmt, wie schon oft beobachtet, die Orthostelle, dann folgt die Parastelle, während relativ am günstigsten für die Ankettung der Säurereste an den Stickstoff des Aminorestes die Metastelle erscheint.

In der folgenden Tabelle sind die bei 100° gewonnenen Procente der Umsetzung, sowie in Klammern die bei 120 bzw. 130° erhaltenen aufgeführt.

	I.	II.	III.
1.	0 [14]	0 [2]	42
2.	59 [87]	9 [23]	77
3.	5 [81]	0 [8]	63
4.	0 [7]	[3]	17 [36]
5.	71 [88]	[42]	84 [82]
6.	0 [42]	[3]	45 [60]

Der Einfluss der Methylgruppe im Benzolkern wechselt: Die zum Aminorest paraständige Methylgruppe deprimirt bei den Orthonitrobasen und zwar am stärksten bei der Verkettung mit dem Phenyllessigesterrest (III 1 und 4); sie erhöht bei den Metanitrobasen (vgl. 2 mit 5).

Die metaständige Methylgruppe (6) deprimirt für alle drei Säurereste. Was die letzteren betrifft, so erscheint wiederum, wie so oft schon beobachtet, der Isobuttersäurerest (II) als der ungünstigste, der Phenyllessigsäurerest (III) jedoch als der günstigste für die Verkettung, günstiger noch, als der Propionrest (I), und hierin liegt der Hauptunterschied zwischen den Nitrobasen und den früher studirten Toluidinen und Chloranilinen, wie die folgende Tabelle zeigt. In der Tabelle sind die für 100° geltenden Umsetzungsproducte aufgeführt.

I. bedeutet Propionrest $\leftarrow \text{---} \text{O} \text{---}$,



III. bedeutet Phenyllessigrest $\leftarrow \text{---} \text{O} \text{---}$.

	Ortho		Meta		Para		
	I.	III.	I.	III.	I.	III.	
CH ₃	54	43	94	48	92	43	Toluidine
Cl	61	49	87	71	92	72	Chloraniline
NO ₂	0	42	59	77	5	63	Nitroaniline
NO ₂ (CH ₃)	0	17	71	84	0	45	Nitrotoluidine

Es liegt nahe, daran zu denken, dass diese Erscheinung auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist, welche den Unterschied zwischen Nitro einerseits und Methyl bezw. Chlor andererseits bei den bekannten Regeln für die Substitutionen im Benzolkern bedingt. Vorläufig lässt sich diese Ursache nicht näher charakterisiren.

Für die beschriebenen Verkettungsreactionen ist der Einfluss der Temperatur bei einzelnen Combinationen ungleich, wie die folgende Skala für die Propionsäurederivate zeigt:

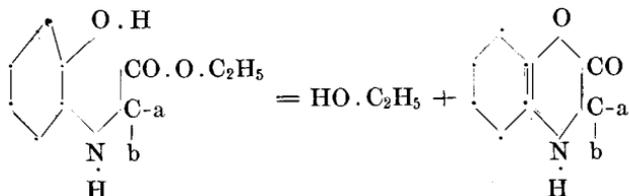


Die Umsetzungen in Procenten waren bei

		100°	120° bezw. 130°	
I.	2. NO ₂	4. CH ₃	0	7
II.	2. NO ₂	—	0	14
III.	4. NO ₂	3. CH ₃	0	42
IV.	4. NO ₂	—	5	81
V.	1. CH ₃	—	54	97
VI.	3. NO ₂	—	59	87
VII.	3. NO ₂	4. CH ₃	71	88
VIII.	4. CH ₃	—	92	93

Ortho-Methyl (V) überflügelt bei höherer Temperatur sogar das folgende Meta-Nitro um 10 Procent, ein Unterschied, der ausserhalb der Versuchsfehler liegt und dafür spricht, dass die einzelnen Radicale durch die Wärmestösse bald leichter bald schwieriger aus den collidirenden Positionen gedrängt werden.

Inzwischen habe ich meine Studien auch auf die Aminophenole ausgedehnt, bei denen indess quantitativ vergleichende Versuche nicht möglich waren, da die Orthohydroxylgruppe, wie zu erwarten, zu Ringschliessungen im Sinne des Schemas



Veranlassung gab, worüber ich demnächst berichten werde.

484. N. Menshutkin: Zur Kenntniss der aliphatischen Kohlenstoffketten.

(Eingegangen am 18. November.)

Vorliegende Untersuchung hat den Zweck, die Verkettung der Kohlenstoffatome zu aliphatischen Ketten und die Eigenschaften der solche Ketten enthaltenden Verbindungen mittelst Aenderung der Umsetzungsgeschwindigkeiten zu erforschen. Zwei Umsetzungen der aliphatischen Amine und der aliphatischen Alkohole wurden zum Studium ausgewählt: 1. die Umsetzungsgeschwindigkeit der primären aliphatischen Amine mit Bromallyl und 2. die Esterificirungsgeschwindigkeit der Alkohole.

I. Umsetzungsgeschwindigkeit der primären Amine mit Bromallyl.

Bevor wir zur Beschreibung und Besprechung der Experimentaluntersuchung schreiten, müssen wir die Aenderungen in der Schreibweise der Structurformeln der isomeren aliphatischen Verbindungen angeben, welche unbedingt nothwendig sind, um die oben gestellte Frage zu beantworten.

Da die Geschwindigkeitsconstante unsere einzige Date für jede isomere Verbindung mit der ihr eigenthümlichen Kohlenstoffkette darstellt, so muss dieser einen Date nur eine Veränderliche in der Struc-