

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

XXV. Das Monomethylanilin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 28. December.)

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, dass das Methylanilinbromhydrat oberhalb 100° nicht in wägbarem Zustand zu erhalten war, wurden die im Folgenden beschriebenen Umsetzungen alle bei 100° durchgeführt.

1. 5.35 g Methylanilin; 4.5 g α -Brompropionsäureäthylester gaben 4 Stunden auf 100° erhitzt in der Hitze zwei Schichten, von denen die untere erstarrte. Durch Aether wurden die Krystalle vom Oel getrennt. Ihre Menge betrug 4.28 g (Theorie: 4.7 g Bromhydrat). Schmp. 100° (reines Methylanilinbromhydrat: 98—99°); Bromgehalt: 42.60 pCt. (ber. 42.55).

Procente der Umsetzung: 91.07.

2. 21.4 g Base; 18.1 g Ester wie sub 1. Erhalten: 16.825 g Bromhydrat (Theorie 18.8 g) Schmp. 98°, Bromgehalt: 42.49 pCt.

Procente der Umsetzung: 89.49.

3. 21.4 g Base; 19.5 g α -Brombuttersäureäthylester, wie sub 1. Erhalten: 12.30 g Bromhydrat, Schmp. 98°; Bromgehalt: 42.29 pCt.

Procente der Umsetzung: 65.42.

4. 21.4 g Base; 19.5 g α -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 1. Erhalten: 1.45 g Bromhydrat, Schmp. 96—97°; Bromgehalt: 42.40 pCt.

Procente der Umsetzung: 7.71.

5. 21.4 g Base; 20.9 g α -Bromisovaleriansäureäthylester, wie sub 1 behandelt, ergaben kein Bromhydrat.

Procente der Umsetzung: 0.

6. Den sub 2—5 mitgetheilten Zahlen entsprechen auch die von Hrn. stud. Haken ermittelten Ausbeuten an Verkettungsproducten, von denen sich nur die den Versuchen 2 und 3 entsprechenden isoliren liessen, wie folgende Uebersicht der bei der zweiten Rectification bei 756—761 mm erhaltenen Fractionen zeigt. Dieselben sind aus je 42.8 g Base mit I. 36.2 g Brompropion-, II. 39 g Brombutter-, III. 39 g Bromisobutter-, IV. 42 g Bromisovalerian-Säureäthylester bei 100° gewonnen.

Grade C.	I	II	III	IV
150—155	—	—	1.2	0.3
155—160	—	—	1.8	—
160—165	—	—	1.0	0.3
165—170	—	0.3	0.5	0.1
170—175	—	0.5	1.5	0.9
175—180	—	0.5	1.3	1.6
180—185	—	1.2	2.9	5.8
185—190	—	1.8	2.5	43.0
190—195	—	1.4	1.5	12.1
195—200	—	2.1	1.6	1.7
200—205	0.3	0.4	2.4	1.6
205—210	0.2	1.0	4.0	1.6
210—215	0.2	0.8	1.9	0.3
215—220	0.2	0.8	3.3	—
220—225	0.5	0.6	1.1	—
225—230	0.3	0.7	0.9	—
230—235	0.7	1.0	0.6	—
235—240	0.5	—	0.2	—
240—245	1.2	—	1.0	—
245—250	0.8	—	0.5	—
250—255	0.8	0.9	0.1	—
255—260	4.3	1.1	0.4	—
260—265	21.2	1.6	—	—
265—270	1.2	4.2	—	—
270—275	—	14.3	—	—
Summa	32.4	35.2	32.2	69.4

Spalte I zeigt ein normales Bild: die Hauptfraction, ein fast farbloses Oel, stellt den erwarteten:

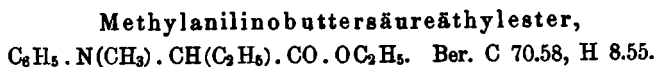


dar.

Ber. C 69.56, H 8.21, N 6.76.

Gef. » 69.55, » 8.14, » 6.54.

Auch das Resultat der II. Spalte ist ohne Weiteres verständlich; der oben sub 3 aufgeführten geringeren Umsetzung entspricht [eine relativ grössere Menge Vorlauf: Ingredienzgemisch. Das Verkettungsproduct selbst ist in der höchsten, etwas gelblichen öligen Fraction enthalten:



Gef. » 70.53, » 8.68.]

Für die Beurtheilung der Spalte III kommt in Betracht, dass bei dieser Combination, ebenso wie bei der der Spalte IV entsprechenden, zwanzig Stunden erhitzt worden war, um wenigstens einigermassen eine Umsetzung zu bewirken. Eine solche trat auch ein, aber nicht Bromwasserstoff-Methylanilin, sondern 38.8 g eines dunkel violett gefärbten, in Aether unlöslichen Oeles hatten sich abgeschieden, [die viel-

leicht dem unten sub 10 beschriebenen Product entsprachen. Auch beim Bromisovaleriansäureester (IV) hatten sich nach der angegebenen Zeit 8.6 g solchen Oeles gebildet, aber, wie die Spalte IV ersehen lässt und wie specielle Brombestimmungen in den Hauptfractionen bestätigten, bestehen letztere aus den intacten Ausgangsmaterialien. Eine Verkettung war also weder bei III. noch bei IV. eingetreten.

Ich muss hier noch erwähnen, dass Hr. Haken sich die erdenklichste Mühe gab, den Methylanilinopropionsäureester zu verseifen und die entsprechende Säure zu isoliren. Letztere wäre das nächste Homologe des von H. Silberstein¹⁾ als Chlorhydrat isolirten Phenylmethylglycocolls, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$.

Es konnten nur Oele isolirt werden, die aber vermuthlich die gesuchte Säure enthielten, wie ich später bei der Besprechung der Umsetzungen des Dimethylanilins ausführen werde.

7. 5.35 g Methylanilin; 6.08 g Phenylbromessigsäureäthylester; 4 Stunden bei 100°. Erhalten: 3.25 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g) mit 41.63 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 69.15.

Das Verkettungsproduct

Methylanilinophenylessigsäureäthylester,

$C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot OC_2H_5$

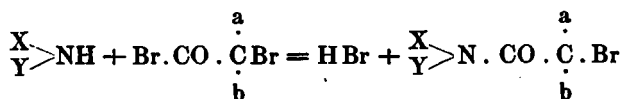
krystallisirt aus Ligroin in derben Stäbchen oder sternförmig zusammengelagerten Nadelchen vom Schmp. 72°.

Ber. C 75.83, H 7.06.

Gef. » 75.73, » 7.26.

Die mitgetheilten Verkettungsergebnisse sollen in der folgenden Abhandlung gemeinsam mit den beim Aethylanilin gewonnenen besprochen werden.

Versuche, welche Hr. stud. Luntz ausgeführt hat, sollten aufklären, ob das Methylanilin als secundäre Base mit den Bromiden der α -Bromfettsäuren ebenso glatt reagirt, wie dies früher von A. Tigerstedt²⁾ für mehrere primäre aromatische Basen beobachtet worden war. In der That existirt auch für den Vorgang:



eine schon quantitativ erkennbare Verkettungsgrenze, doch wurde dieselbe unter 22 demnächst zu beschreibenden Combinationen bisher nur für den Fall

$X = C_6H_5$ $a = CH_3$

$Y = C_6H_5$ $b = CH_3$

d. h. für α -Bromisobutyrylcarbazol beobachtet.

¹⁾ Diese Berichte 17, 2661.

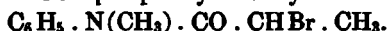
²⁾ Diese Berichte 25, 2919.

8. 21 g Methylanilin wurden mit 200 ccm, 21 g α -Brompropion-säurebromid mit 100 ccm absolutem Aether gemischt und letzteres portionsweise unter Wasserkühlung in ersteres Gemisch eingegossen. Die Reaction trat sofort ein. Das ausgeschiedene Salz erwies sich als Methylanilinbromhydrat, Schmp. 99°.

Ber. N 7.44. Gef. 7.63.

Das ätherische Filtrat wurde zur Entfernung von geringen, nicht in Reaction getretenen Mengen der Base und des Säurebromids mit verdünnter Essigsäure und mit Wasser geschüttelt, getrocknet, verdampft und, da die Krystallisation längere Zeit auf sich warten liess, bei 30 mm destillirt. Die Hauptmenge ging von 185—192° über und erstarrte in der Kälte. Umkrystallisiren aus Ligroïn lieferte grosse trikline Krystalle vom Schmp. 46°.

α -Brompropionylmethylanilid,



Ber. C 49.58, H 4.95, N 5.78, Br 33.05.

Gef. » 50.25, » 4.24, » 5.76, » 33.26.

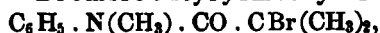
9. 21 g Base, 23 g α -Brombuttersäurebromid wie sub 8. Das Verkettungsproduct war nicht krystallinisch zu erhalten. Es ging bei 10 mm als gelbliches dickes Oel zwischen 170—180° über.

α -Brombutyrylmethylanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2$.

Ber. N 5.47. Gef. 5.51.

10. 43 g Base in 400 ccm Aether, 46 g α -Bromisobuttersäurebromid in 200 ccm Aether reagierten genau wie sub 8 und 9.

Das α -Bromisobutyrylmethylanilid,



krystallisirt leicht beim Verdunsten des zuvor mit Wasser geschüttelten ätherischen Filtrats und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 44°.

Ber. N 5.47. Gef. N 5.63.

In Wasser und in Ligroïn ist der Körper etwas leichter löslich, als die entsprechende Propionylverbindung.

Ich führe zum Schluss einige von Hrn. stud. Liebers ermittelte Zahlen an, welche die Bildung der Methylanilide aus der Base und den entsprechenden Säuren bei 100° illustriren.

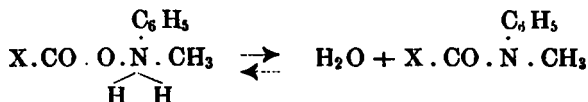


	X	X	
H	92 pCt.	HO . CH ₂	13 pCt.
CH ₃	25 »	HO . CH(CH ₃)	12 »
C ₂ H ₅	16 »	HO . CH(C ₂ H ₅)	3 »
n-C ₃ H ₇	8 »	HO . C(CH ₃) ₂	0 »
i-C ₃ H ₇	11 »	HO . CH(C ₆ H ₅)	0 »
n-C ₃ H ₇ . CH ₂	8 »		
i-C ₃ H ₇ . CH ₂	2 »		

Ein Vergleich mit den in der XVI.—XIX.¹⁾ Abhandlung mitge-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2321, 2467, 2475, 2477,

theilten Zahlen ergibt, dass bei den Fettsäuren das Methyl am Stickstoff gegenüber dem Anilin die Bildung des Anilids begünstigt (Ausnahme: Ameisensäure), bei den Oxyssäuren aber erschwert. Eine »Erklärung« dieses Verhältnisses dürfte zur Zeit schwer zu finden sein, da neben dem umkehrbaren Process:



noch die Dissociation des ersten Körpers, eines Salzes, in der wässrigen Lösung mitspielt. Mit Rücksicht auf die neuerdings¹⁾ erschienene Arbeit von H. Goldschmidt und C. Wachs werde ich das Studium dieser Reaction nicht weiter verfolgen.

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

XXVI. Das Aethylanilin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 28. December.)

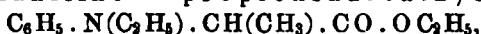
Die Einwirkung der α -Bromfettsäureester auf das Monoäthylanilin wurde in derselben Weise durchgeführt, wie es in der vorhergehenden Abhandlung für Monomethylanilin beschrieben ist. Doch konnten hier auch Umsetzungen bei 120° quantitativ verfolgt werden, da das Bromhydrat des Aethylanilins bei höherer Temperatur noch beständig ist, als Methylanilimbromhydrat.

1. 6.05 g Base; 4.5 g α -Brompropionsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Erhalten: 3.97 g Bromhydrat (Theorie: 5.05 g) vom Schmp. 165—166° (reines Salz ebenso), Dissociationspunkt: 213° (reines Salz 224°). Bromgehalt: 39.63 (ber. 39.60 pCt.). Die Salzabscheidung hatte nach 75 Minuten begonnen. Aus dem ätherischen Filtrat des Bromhydrates fällte gasförmiger Chlorwasserstoff 4.4 g Salz, welches, da die ungesättigte Base nur 1.59 g hätte liefern können, der Hauptsache nach aus dem Chlorhydrat des Verkettungsproductes bestehen musste. Mit dieser Annahme stimmt auch der niedrigere Schmp. 166—167° (reines Aethylanilinchlorhydrat: 176°), der Dissociationspunkt: 58° (reines Salz 177°), sowie der zu niedrige Chlorgehalt (16.17, ber. 22.54 pCt.) überein.

Procente der Umsetzung: 78.68.

Das Verkettungsproduct, der

Aethylanilino- α -propionsäureäthylester,



ist ein helles Oel mit einem Stiche in's Gelbliche, welches bei 771 mm zwischen 268—270° siedet.

Ber. N 6.33. Gef. N 6.57, 6.15.

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 24, 353.