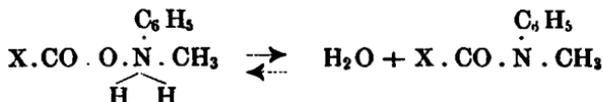


theilten Zahlen ergibt, dass bei den Fettsäuren das Methyl am Stickstoff gegenüber dem Anilin die Bildung des Anilids begünstigt (Ausnahme: Ameisensäure), bei den Oxyssäuren aber erschwert. Eine »Erklärung« dieses Verhältnisses dürfte zur Zeit schwer zu finden sein, da neben dem umkehrbaren Process:



noch die Dissociation des ersten Körpers, eines Salzes, in der wässrigen Lösung mitspielt. Mit Rücksicht auf die neuerdings<sup>1)</sup> 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.)

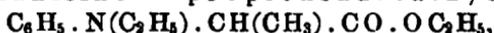
Die Einwirkung der  $\alpha$ -Bromfettsäureester auf das Monoäthylanilin wurde in derselben Weise durchgeführt, wie es in der vorhergehenden Abhandlung für Monomethylanilin beschrieben ist. Doch konnten hier auch Umsetzungen bei 120° quantitativ verfolgt werden, da das Bromhydrat des Aethylanilins bei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

1. 6.05 g Base; 4.5 g  $\alpha$ -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- $\alpha$ -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.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 24, 353.

2. 24.2 g Base; 18.1 g Ester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten: 19.3 g Bromhydrat (ber. 20.20 g) vom Schmp. 166—167° mit 39.52 pCt. Brom.  
Procenete der Umsetzung: 95.54.

3. 24.2 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 13.4 g Bromhydrat vom Schmp. 167° mit 39.58 pCt. Brom.  
Procenete der Umsetzung: 66.83.

Der Aethylanilino- $\alpha$ -buttersäureäthylester,  
 $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot OC_2H_5$ ,

siedet bei 751 mm von 273—276° und stellt ein fast farbloses Oel dar.  
Ber. N 5.95. Gef. N 5.60, 6.11.

4. 24.2 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 1.63 g Bromhydrat, Schmp. 166—167°; Bromgehalt: 39.46 pCt.

Procenete der Umsetzung: 8.07.

5. 24.2 g Base; 20.9 g  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 1.65 g Bromhydrat, Schmp. 167°; Bromgehalt: 39.41 pCt.

Procenete der Umsetzung: 8.16.

6. 6.05 g Base; 6.08 g Phenylbromessigsäureäthylester, 4 Stunden bei 100°. Erhalten: 2.35 g (ber. 5.05 g) Bromhydrat mit 39.23 pCt. Brom.

Procenete der Umsetzung: 46.53.

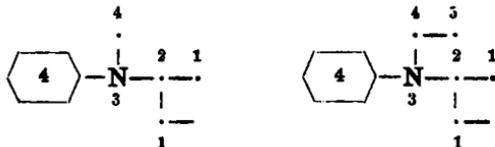
Das Verkettungsproduct schied sich aus dem erhaltenen dunkeln Oel erst nach langem Stehen in Form viereckiger Tafeln aus, die wegen ihrer leichten Löslichkeit sehr schwer umzukrystallisiren waren. Aus Ligroin hinterbleiben schöne farblose Krystalle vom Schmp. 38.9—39.5°.

Ber. C 76.82, H 7.42. Gef. C 76.12, H 7.68.

Vergleicht man die erhaltenen Verkettungszahlen mit den in der vorhergehenden Mittheilung für Methylanilin ermittelten, so erkennt man ohne Weiteres, dass bei 100° die letztere Base sowohl dem I. Propion- als dem II. Phenylessig-Säurerest gegenüber besser, als die Aethylbase reagirt:

	$CH_3$	$C_2H_5$
I. . . .	91 pCt.	79 pCt.
II. . . .	69 »	47 »

Der Unterschied in den Skeletten der Verkettungsproducte erhellt aus folgender Bezifferung:



Bei den drei übrigen Fettsäureresten sind die Unterschiede nicht gross, trotzdem oder vielmehr gerade weil beim Aethylanilin die Tem-

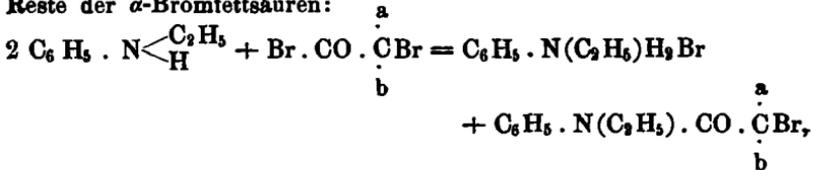
peratur 120°, beim Methylanilin aber aus den früher mitgetheilten Gründen nur 100° betragen durfte.

	CH <sub>3</sub> 100°	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 120°
Buttersäure . . . . .	65 pCt. . . . .	66 pCt.
Isobuttersäurerest . . . . .	8 » . . . . .	8 »
Isovaleriansäurerest . . . . .	0 » . . . . .	8 »

Nur bei dem letzten Derivate hat die Temperaturerhöhung begünstigend gewirkt.

Den Vergleich des Aethylanilins mit den übrigen früher behandelten Basen werde ich in der XXVII. Abhandlung bringen, die das Verkettungsmaterial des Benzylanilins enthalten wird.

Der Ersatz des Imidwasserstoffes des Aethylanilins [durch die Reste der α-Bromfettsäuren:



stieß auf keine Schwierigkeiten, sondern verlief in der beim Methylanilin (vgl. XXV. Abhandlung) beschriebenen Weise und zwar, soweit verfolgbar, quantitativ schon in der Kälte bei Verwendung ätherischer Lösungen der Ingredientien. Ich beschränke mich daher auf die Anführung der gewonnenen Präparate.

a) Aethylanilinbromhydrat, Schmp. 165°. Bromgehalt: 39.57 (ber. 39.60) pCt. H

b) α-Brompropionyläthylanilin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) · CO · CBr  
CH<sub>3</sub>

Dickes Oel. Bromgehalt: 30.72 (ber. 31.25) pCt. H

c) α-Brombutyryläthylanilin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) · CO · CBr  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Wie voriges. Bromgehalt: 28.94 (ber. 29.63) pCt. CH<sub>3</sub>

d) α-Bromisobutyryläthylanilin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) · CO · C · Br  
CH<sub>3</sub>

Grosse glänzende Krystalle, Schmp. 80—80.5° (aus Aether). Bromgehalt: 29.32 pCt.

e) α-Bromisovaleryläthylanilin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) · CO · CHBr · CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Dickes Oel, Sdp. 148—165° bei 4 mm. Bromgehalt: 27.43 (ber. 28.16) pCt.

Zu allen Darstellungen wurden je 24.2 g Base verwendet, die bei quantitativer Umsetzung 20.2 g Bromhydrat hätten liefern müssen. Gefunden werden für b) 20.5 g, c) 19.8 g, d) 20.3 g, e) 20.4 g.

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