

421. Arthur Studer: Ueber Butylierung des Anilins.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 2. October; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Heft 12 dieses Jahrgangs der Berichte machte ich eine Mittheilung über butylierte Amidobenzole und Derivate, die ich auf Veranlassung des Hrn. V. Meyer untersucht habe.

Inzwischen habe ich zunächst eine Anzahl von Versuchen angestellt über die Ausbeute, welche an primärem Amidobutylbenzol,



erzielt werden kann durch Einwirkung von salzaurem Anilin auf Isobutylalkohol. Hierbei hat sich gezeigt, dass weder durch Änderung der Mengenverhältnisse der auf einander wirkenden Agentien noch durch Änderung der Temperatur und Dauer der Einwirkung die Bildung von höher butyliertem Amidobenzol ganz zu vermeiden ist. Die beste Ausbeute (ca. 60 pCt.) an primärer Base erhielt ich bei den schon früher angeführten Verhältnissen (10 salzaures Anilin, 8 Isobutylalkohol, 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 230° erhitzt).

Vom Amidobutylbenzol habe ich noch einige weitere Derivate dargestellt. Das jodwasserstoffsäure Salz krystallisiert aus Wasser in langen, schwach gelblich gefärbten Nadeln.

Eine Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \swarrow \\ \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{HJ}$		
45.8		45.8 pCt.

Das bromwasserstoffsäure Salz krystallisiert aus concentrirter wässriger Lösung in glänzenden, weissen Blättern, aus verdünnter Lösung in schönen Nadeln.

Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \swarrow \\ \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{HBr}$		
34.8		35.2 pCt. Brom.

Die weitere Untersuchung des ebenfalls von mir erhaltenen höher butylierten Amidobenzols hat gezeigt, dass ihm wirklich die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \swarrow \\ \text{N} \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \swarrow \\ \text{H} \end{array} \end{array}$ zukommt. Zu seiner Reindarstellung wurde

der Röhreninhalt diazotiert, die sich ausscheidende Nitrosoverbindung durch Waschen mit Wasser und Destilliren mit Wasserdämpfen gereinigt. Die Nitrosoverbindung bildet ein gelblich gefärbtes Oel, welches nach längerem Stehen zu Blättchen erstarrt.

Die daraus durch Zinn und Salzsäure regenerirte Base siedet von 250—270°, ist also, da ihre Zusammensetzung genau obiger Formel entspricht (vgl. meine erste Mittheilung), wohl ein Gemenge von Isomeren der Zusammensetzung $C_6H_4\left(\begin{smallmatrix} C_4H_9 \\ | \\ N \\ - \\ H \end{smallmatrix}\right)_2$. Die in meiner letzten Mittheilung beschriebene Acetylverbindung derselben wird erhalten, indem man die Base mit Chloracetyl behandelt, das Produkt destillirt und die zuletzt übergehenden Anteile aus Petroleumäther umkristallisiert.

Auch das von mir (l. c.) erhaltenen Butylphenol (Oxybutylbenzol), welches seither auch von Liebmann erhalten wurde, habe ich näher untersucht.

Methylbutylphenol, Butylanisol, $C_6H_4\left(\begin{smallmatrix} C_4H_9 \\ | \\ OCH_3 \end{smallmatrix}\right)_2$.

Zu seiner Darstellung werden die berechneten Mengen von Butylphenolkalium und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden auf 130—140° erhitzt. Das Einwirkungsprodukt mit Wasserdämpfen destilliert ergibt das reine Anisol. Dasselbe bildet ein farbloses, stark Licht brechendes Oel vom Siedepunkt 215.5° C. (uncorr.) und besitzt ein specifisches Gewicht von 0.9368 bei 27° C.

Elementaranalyse:

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4\left(\begin{smallmatrix} C_4H_9 \\ \\ OCH_3 \end{smallmatrix}\right)_2$		
C	80.43	80.04 pCt.
H	9.75	9.65 -

Benzoylbutylphenol, $C_6H_4\left(\begin{smallmatrix} C_4H_9 \\ | \\ O(COC_6H_5) \end{smallmatrix}\right)_2$.

Bildet sich beim Erwärmen von Butylphenol mit Benzoylchlorid. Krystallisiert aus Alkohol in sehr schönen, grossen, weissen Blättchen. Es schmilzt bei 83° C. und siedet bei 335° C. (uncorr.).

Elementaranalyse:

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4\left(\begin{smallmatrix} C_4H_9 \\ \\ O(COC_6H_5) \end{smallmatrix}\right)_2$		
C	80.31	80.10 pCt.
H	7.08	7.19 -

Acetylbutylphenol, $C_6H_4\left(\begin{smallmatrix} C_4H_9 \\ | \\ O(C_2H_3O) \end{smallmatrix}\right)_2$

wird erhalten, indem man gleiche Moleküle von Chloracetyl und Butylphenol zusammenbringt und der Destillation unterwirft. Man erhält so die Acetylverbindung als farbloses Oel vom Siedepunkt 245° (uncorr.) und einem specifischen Gewicht von 0.999 bei 24° C.

Elementaranalyse:

Berechnet		Gefunden
für C_6H_4	$\text{C}_6H_3O(C_2H_5O)$	
C	75.0	75.14 pCt.
H	8.33	8.71 -

Spaltung des Butylphenols durch Phosphorpentoxyd.

Das Butylphenol ist isomer dem Thymol, $C_6H_5-C(CH_3)-OH$. En-

gelhardt und Latschinoff¹⁾ haben gezeigt, dass Phosphorsäure-anhydrid mit Thymol erhitzt Metakresol und Propylen liefert. Um die Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids auf Butylphenol zu untersuchen, wurden 40 g Phenol mit 15 g Anhydrid auf 280—300° erhitzt, bis keine Gasblasen mehr aus der Schmelze traten. Das in einem Gasometer gesammelte Gas wurde durch eine Auflösung von Brom in Bromkalium absorbirt. Das so erhaltene Bromür erwies sich nach der Reinigung, in der übrigens längeres Fraktioniren erforderlich war, wie zu erwarten, als Isobutylbromür. Es hat einen Siedepunkt von 146—148° C. und ein specifisches Gewicht von 1.808 bei 24° C.

Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

Berechnet für C_6H_5Br	Gefunden
74.07	74.20 pCt.

Die Schmelze, mit Kali verseift und mit Wasserdämpfen destillirt, lieferte gewöhnliches Phenol.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

422. G. Lunge: Ueber die Bestimmung des Stickoxyduls und
einige gasanalytische Apparate.

(Eingegangen am 24. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für wissenschaftliche und für manche technische Zwecke wäre es sehr wichtig eine Methode zu besitzen, durch welche sich Stickoxydul in einem Gasgemenge mit Sicherheit quantitativ bestimmen liesse. Bei der in der nächsten Mittheilung beschriebenen Untersuchung wäre mir eine solche Methode dringend erwünscht gewesen, weshalb ich eine Voruntersuchung über die Bestimmung des Stickoxyduls anstellte.

Bekanntlich wird dieses Gas bei allen Methoden der Gasanalyse erst nach Absorption der meisten anderen Gase berücksichtigt. All-

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1869, 615.