

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

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

Eine Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

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

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

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

Die weitere Untersuchung des ebenfalls von mir erhaltenen höher butylylten Amidobenzols hat gezeigt, dass ihm wirklich die

Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{---C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \text{---} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ zukommt. Zu seiner Reindarstellung wurde

der Röhreninhalt diazotirt, 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 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}_4H_9 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_4H_9 \end{array}$. Die in mei-

ner letzten Mittheilung beschriebene Acetylverbindung derselben wird erhalten, indem man die Base mit Chloracetyl behandelt, das Produkt destillirt und die zuletzt übergehenden Antheile aus Petroleumäther umkrystallisirt.

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

Methylbutylphenol, Butylanisol, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}_4H_9 \\ \diagup \quad \diagdown \\ OCH_3 \end{array}$.

Zu seiner Darstellung werden die berechneten Mengen von Butylphenolkalium und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden auf 130—140° erhitzt. Das Einwirkungsprodukt mit Wasserdämpfen destillirt 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	
	für $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}_4H_9 \\ \diagup \quad \diagdown \\ OCH_2 \end{array}$	Gefunden
C	80.43	80.04 pCt.
H	9.75	9.65 -

Benzoylbutylphenol, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}_4H_9 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O(COC_6H_5) \end{array}$.

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

Elementaranalyse:

	Berechnet	
	für $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}_4H_9 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O(COC_6H_5) \end{array}$	Gefunden
C	80.31	80.10 pCt.
H	7.08	7.19 -

Acetylbutylphenol, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}_4H_9 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O(C_2H_5O) \end{array}$

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 $C_6H_4 \leftarrow \begin{matrix} C_4H_9 \\ O(C_2H_5O) \end{matrix}$		
C	75.0	75.14 pCt.
H	8.33	8.71 -

Spaltung des Butylphenols durch Phosphorpentoxyd.

Das Butylphenol ist isomer dem Thymol, $C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow C_3H_7 \\ \nearrow CH_3 \\ \searrow OH \end{matrix}$. En-

gelhardt und Latschinoff¹⁾ haben gezeigt, dass Phosphorsäureanhydrid 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 absorbiert. Das so erhaltene Bromür erwies sich nach der Reinigung, in der übrigens längeres Fraktionieren erforderlich war, wie zu erwarten, als Isobutylenbromür. Es hat einen Siedepunkt von 146—148° C. und ein spezifisches Gewicht von 1.808 bei 24° C.

Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

Berechnet für $C_4H_8Br_2$	Gefunden
74.07	74.20 pCt.

Die Schmelze, mit Kali verseift und mit Wasserdämpfen destilliert, 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.