

Die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 5.220 Volumina auf 100 Volumina Anilin, das spec. Gewicht des Gemisches 1.0175.

Einige der hier angegebenen Löslichkeiten sind schon früher bestimmt worden; darüber s. z. B. Beilstein: Handbuch der Organischen Chemie bei den betreffenden Flüssigkeiten.

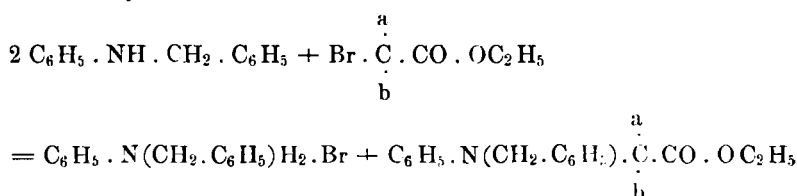
#### 451. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

##### XXVII. Das Benzylanilin<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 26. October.)

Für die Umsetzung des Benzylanilins mit dem  $\alpha$ -Bromfettsäureäthylester:



liessen sich grössere Verkettungsschwierigkeiten voraussehen, als bei den in den letzten Abhandlungen<sup>2)</sup> beschriebenen secundären Basen: dem Methyl- und Aethyl-Anilin. Diese Annahme wurde auch vollauf bestätigt, wie die folgenden Zahlen bewiesen.

1. 9.15 g Base; 4.5 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester ergaben nach 4-stündigem Erhitzen auf 100° keine Umsetzung; Methylanilin hatte so 90, Aethylanilin noch 79 pCt. Umsetzung ergeben.

2. 12 g Base; 5.9 g Ester, 1½ Stunden auf 110° erhitzt, lieferten 2.48 g Bromhydrat (ber. 8.49) also 29.26 pCt. Umsetzung.

3. 36.6 g Base; 18.1 g Ester [4 Stunden bei 120°] gaben 13 g Bromhydrat (Theorie 26.4 g) vom Zersetzungspunkt 190°<sup>3)</sup> mit 30.28 (ber. 30.30) pCt. Brom.

Umsetzung: 49.24 pCt.

4. 120 g Base; 59.1 g Ester, wie sub 3. ergaben 44 g Bromhydrat (Theorie 86.4 g).

Umsetzung: 50.92 pCt.

<sup>1)</sup> XXVI. Abhandlung: Diese Berichte 30, 3178.

<sup>2)</sup> l. c. 3174, 3178.

<sup>3)</sup> Das Salz verlor, auf 250–300° erhitzt, 3.3 pCt. Bromwasserstoff, während bei vollständiger Dissociation 30.7 pCt. hätten entweichen sollen. Diphenylaminbromhydrat verliert bei 235–245° schon 25 pCt.

Aethylanilin hatte sich unter den sub 3. und 4. angeführten Bedingungen fast vollständig (96 pCt.) umsetzen lassen.

5. 36.6 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester, wie sub 3, ergaben 3.7 g Bromhydrat (Theorie 26.4 g) vom Zersetzungspunkt  $190^{\circ}$  mit 30.23 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 14.01 (Aethylanilin: 66 pCt.).

6. 60 g Base; 33 g Ester, wie sub 3, gaben 5.3 g Bromhydrat. Procente der Umsetzung: 12.27.

7. 36.6 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 3 erhitzt, gaben keine Umsetzung. — (Aethylanilin analog: 14.6 pCt.<sup>1)</sup>.)

8. 36.6 g Base; 20.9 g  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureäthylester gaben bei analoger Behandlung gleichfalls keine Umsetzung (Aethylanilin 8 pCt.).

9. 9.15 g Base; 6.8 g Phenylbromessigsäureäthylester 4 Stunden bei  $100^{\circ}$ . Erhalten: 2.63 g (Theorie 6.6 g) Bromhydrat mit 30.67 pCt. Brom (ber. 30.3 pCt.).

Procente der Umsetzung: 40.32 (Aethylanilin: 47 pCt.).

Nur im Falle 3 und 4 (Propionsäurederivat) war daher Aussicht, eventuell das Verkettungsproduct zu isoliren. Zu diesem Behufe wurde das ätherische Filtrat mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, um das nicht in Reaction getretene Benzylanilin zu fällen. Es fiel auch ein schönes Salz aus, welches aus Chloroform und Aether umkrystallisirt werden konnte. Dasselbe schmolz bei  $214^{\circ}$ , während reines Benzylanilinchlorhydrat bei  $197^{\circ}$  schmilzt. Die Menge des Salzes war stets grösser, als sie der Berechnung nach sein konnte. Dieses, sowie die Analysenresultate deuten mit Sicherheit darauf hin, dass dem Benzylanilinchlorhydrat,  $C_{13}H_{14}NCl$ , das Chlorhydrat des Verkettungsproductes  $C_{18}H_{22}NO_2Cl$ , des Benzylanilinopropionsäureäthylesters,  $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N-CH(CH_3) \cdot CO \cdot OC_2H_5$ , beigemengt war.

$C_{13}H_{14}NCl$ . Ber. C 71.10, H 6.38, Cl 16.17.

$C_{18}H_{22}NO_2Cl$ . Ber. C 67.60, H 6.88, Cl 11.11.

Gef. » 69.65, » 6.58, » 13.30.

Die Richtigkeit dieser Annahme wurde ferner dadurch bestätigt, dass aus dem ätherischen Filtrat des Chlorhydrats, nach dem Vertreiben der Salzsäure durch Kohlensäure und nach dem Abdestilliren des Aethers, ein Oel gewonnen wurde, welches bei 8 mm zwischen

<sup>1)</sup> l. c. 3179 ist sub 4 aus Versehen der Controllversuch von 5 aufgeführt.

60—180° übergang. Darin konnte der Verkettungsester nicht enthalten sein. Dieser musste doch höher siedend, als Benzylanilin (Sdp. 200—220° bei 50 mm.) Es wurden nun unter den verschiedensten Bedingungen Versuche angestellt, das Chlorhydratgemisch zu zerlegen, dieselben verliefen indess resultatlos. Ich übergehe die Beschreibung derselben und hebe nur hervor, dass Wasser das ganze Chlorhydrat dissociirt und dass keine Temperatur aufgefunden werden konnte, bei welcher etwa das Benzylanilinchlorhydrat noch intact blieb, das Chlorhydrat des Verkettungsesters aber zersetzt würde.

Es musste daher versucht werden, das nach vollständiger Dissociation des Chlorhydrates mit Wasser sich sammelnde Oel durch Aether zu trennen und durch Rectification im Vacuum zu reinigen. Dabei wurde eine merkwürdige Beobachtung gemacht. Ein constanter Siedepunkt liess sich nur bei 221—222° beobachten. Diese Fraction, sowie ihr unmittelbarer Vorlauf und Nachlauf erstarrten. Die Krystalle, Schmp. 32°, konnten unschwer als Benzylanilin erkannt werden. Daneben waren auch niedriger und höher siedende Oele erhalten worden. In letzteren sollte der Verkettungsester sein. Die Analyse stimmte aber durchaus nicht. So gab z. B. die Fraction vom Sdp. 260° bei 44 mm folgende Werthe:

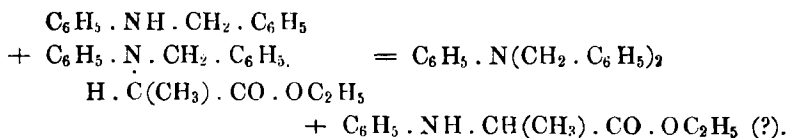
$C_{18}H_{21}NO_2$ . Ber. C 77.28,      H 7.11,      N 4.74.  
Gef. » 83.10, 82.83, » 7.21, 7.21, » 5.15.

Es muss demnach ein sehr kohlenstoffreicher Körper beigemischt sein. Diesen zu isoliren, gelang bei Verwendung grösserer Mengen, während das normale Verkettungsproduct nicht isolirbar war. Die höher siedenden Antheile lieferten beim Stehen in der Kälte Krystalle. Aus Alkohol umkrystallisirt, waren es grosse, glänzende Prismen vom Schmp. 70°. Die Analyse deutete auf

Dibenzylanilin,  $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ .

$C_{20}H_{19}N$ . Ber. C 87.91,      H 6.96,      N 5.13.  
Gef. » 87.47, 87.33, » 7.14, 7.33, » 5.19.

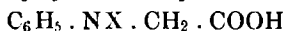
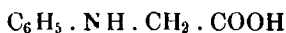
Der Vergleich der Eigenschaften des Körpers mit den Beobachtungen von C. Matjudaira<sup>1)</sup>, insbesondere die Untersuchung des Pikrats, liess keinen Zweifel, dass wirklich Dibenzylanilin vorlag. Vermuthlich muss der bei der Destillation stattfindende Vorgang durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:



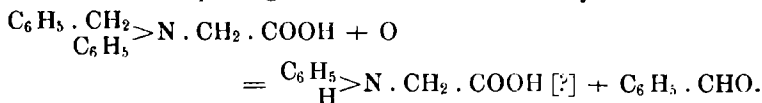
<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1613.

Wir hätten damit anzunehmen, dass, ausser der Erschwerung der Verkettung, das Benzylanilin auch in dem Verkettungsproducte starke Collisionen bewirkt und dass als Folge derselben das offenbar recht lose gebundene Benzylradical seinen Platz verlässt. Aehnliches ist ja schon früher<sup>1)</sup> von mir auch bei den Umsetzungen des  $\beta$ -Naphthylamins mit den  $\alpha$ -Bromfettsäureestern beobachtet worden, da sich bei diesen Reactionen stets Dinaphthylamin bildet.

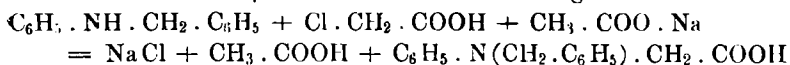
Als eine Bestätigung der Richtigkeit dieser Annahme möchte ich die Beobachtung ansehen, die im Folgenden beschrieben werden soll. Im Gegensatz zu den übrigen, zahlreichen, in meinem Laboratorium studirten Phenylglycinderivaten:



erleidet das Benzylderivat ( $\text{X} = \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ) leicht schon beim Stehen an der Luft eine Spaltung, bei welcher Benzaldehyd auftritt:



Hr. stud. Tschepurin hat die der Gleichung:



entsprechenden Mengen Benzylanilin, Chloressigsäure und Natriumacetat auf 150° erhitzt. Nach 6-stündiger Einwirkung wurde ein weisses Pulver (Chlornatrium) und ein gelbes, durchsichtiges Oel erhalten.

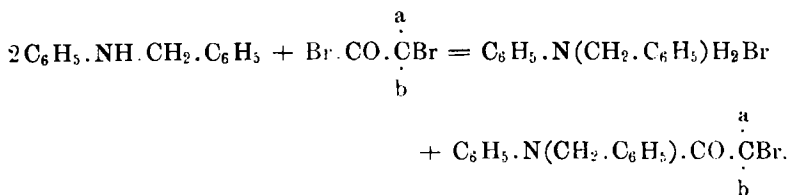
Das Letztere, die rohe Säure, wurde durch starke Natronlauge in der Wärme in eine wachsartige Masse verwandelt (Natriumsalz). Dieselbe wurde zur Entfernung harziger Verunreinigungen mit Aether extrahirt, dann in warmem Wasser gelöst, die Lösung so oft mit Aether ausgeschüttelt, bis derselbe keine Färbung mehr annahm und schliesslich durch Salzsäure gefällt. Die zunächst als Oel ausfallende Säure wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung verdampft und der Rückstand durch Lösen in Alkohol und vorsichtiges Fällen mit Wasser gereinigt. Die so erhaltenen Krystalle sind am Licht und an der Luft leicht zersetzlich. Es tritt, wie oben angeführt, intensiver Geruch nach Benzaldehyd auf. Zur Analyse wurde der Körper in Soda gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und aus wässrigem Alkohol krystallisirt. Die nadelförmigen Krystalle schmolzen bei 121–123°, waren in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol und in heissem Ligroin löslich; sie stellen das gesuchte

Benzylphenylglycin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , dar.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2310, 2324, 2348.

$C_{15}H_{15}O_2N$ . Ber. C 74.69, H 6.22, N 5.81.  
Gef. » 75.02, » 6.55, » 5.74.

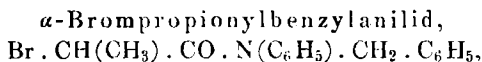
Die Einwirkung der  $\alpha$ -Bromfettsäurebromide auf das Benzylanilin verlief schon in der Kälte und zwar normal im Sinne der Gleichung:



Hr. stud. B. Frumkin erhielt aus 36.6 g Base in 200 ccm Aether und 23 g  $\alpha$ -Brompropionsäurebromid in 100 ccm Aether: 26 g Benzylanilinbromhydrat (Theorie 26.4 g). Das Salz kann aus Chloroform umkrystallisirt werden. Es stellt grosse Krystalle dar, welche bei  $193^0$  sich zersetzen.

$C_{13}H_{14}NBr$ . Ber. N 5.30, Br 30.30.  
Gef. » 5.20, » 30.52.

Auch in Benzollösung findet die analoge Umsetzung statt. Die nach dem Verjagen des Aethers oder Benzols hinterbliebenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. Die Analyse ergab die für



berechneten Werthe.

$C_{16}H_{16}ONBr$ . Ber. C 60.39, H 5.03, N 4.40, Br 25.16.  
Gef. » 60.00, » 5.80, » 4.38, » 25.89.

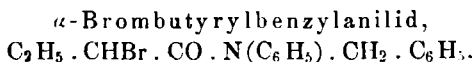
Der Körper krystallisirt, nach Beobachtungen meines Collegen. Hrn. Prof. Dr. Doss, im rhombischen System. Habitus: wenig gestreckt nach der b- oder auch a-Axe.  $\bar{P} \infty . m \bar{P} \infty . m' \bar{P} \infty . 0P$ .

Ausser in Alkohol, Aether und Benzol, ist die Verbindung auch in Ligroin und Chloroform leicht löslich. Schmp.  $78^0$ .

Bei einem Versuche, die  $\alpha$ -Brompropionsäure mit Benzylanilin bei Anwesenheit von essigsauerm Natrium umzusetzen, ergaben sich nach 2-tägigem Erhitzen auf  $160-170^0$  33 g als in Alkali unlöslich, sodass von den angewandten 36 g Base nur 3 g in Reaction getreten sein konnten: ein grosser Unterschied gegenüber der Chlor-essigsäure, welche die oben beschriebene Verkettungs-Säure Hrn. Tschepurin mit 30 pCt. Ausbeute geliefert hatte.

$\alpha$ -Brombutyrylbromid liess Hr. stud. Karnkowski in der oben beschriebenen Weise einwirken. Die Salzbildung erfolgte nor-

mal, aber die Isolirung des Verkettungsproductes bereitete Schwierigkeiten, da dasselbe zunächst nicht krystallisiren wollte. Beim Versuch, das Oel im Vacuum zu destilliren, trat starke Zersetzung ein unter Entwicklung von die Augen heftig angreifenden Dämpfen, die Benzylbromid enthielten. Auch hier machte sich also die lockere Bindung des Benzylradicals bemerkbar. In einer Kältemischung von  $-22^{\circ}$  wurde das ursprüngliche Oel fest und konnte schliesslich durch Lösen in Alkohol und Füllen mit Wasser in farblose, bei  $50-54^{\circ}$  schmelzende Krystalle von

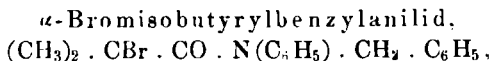


verwandelt werden.

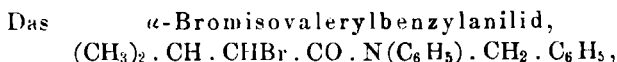
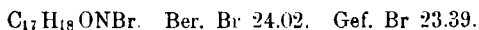


In Bezug auf die Löslichkeit gleicht die Verbindung den oben beschriebenen niedrigen Homologen.

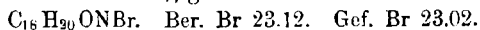
Die von Hrn. Dr. Guntrum quantitativ verfolgte Umsetzung des Benzylanilins (je 36.6 g) mit  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid (25 g) und  $\alpha$ -Bromisovalerylbromid (24.4 g) verlief in ätherischer Lösung gleichfalls normal und lieferte (Theorie 26.4 g) 25.65 bzw. 26.8 g Benzylanilinbromhydrat. Das auf die übliche Weise getrennte



konnte auffallender Weise nur als Oel erhalten werden.



aber krystallisirte aus heissem. 96-procentigem Alkohol in sehr schönen, farblosen, meist büschelförmig geordneten Prismen vom Schmp.  $95-96^{\circ}$ .



Der Körper ist in Alkohol (namentlich in der Hitze), in Benzol, Aether, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und in heissem Ligroin sehr leicht löslich und giebt, wie die niedrigeren Homologen, mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Kaliumnitrit, Eisenchlorid-, Schwefelsäure-Bichromat- und mit ammoniakalischer Silber-Lösung keine charakteristische Farbenreaction.

Zum Schluss muss ich dankend erwähnen, dass bei den Eingangs beschriebenen, zahlreichen Versuchen, die Umsetzung des Benzylanilins mit den vier  $\alpha$ -Bromfettsäureestern aufzuklären, Hr. Dr. E. Wedekind mich auf das Trefflichste unterstützt hat.