Worauf der Unterschied der Schmelztemperaturen meiner Säure und der Säure von Auwers beruht, werden die weiteren Untersuchungen zeigen.

Jedenfalls bleibt es ausser Zweifel, dass nach der von mir beschriebenen Methode auf directem Wege keine maleinoide Dimethylglutarsäure erhalten wird, während sie gemäss den Speculationen von Prof. K. Auwers erhalten werden sollte.

Nach alledem muss die überwiegende Bildung der mal. Säure nach der Methode von Prof. Zelinsky wahrscheinlich der Anziehungskraft, welche zwei Cyangruppen auf einander ausüben, zugeschrieben werden.

Kiew, 10. December 1895.

634. E. E. Slosson: Ueber die Einwirkung von unterbromiger und unterchloriger Säure auf Säureanilide.

[Vorläufige Mittheilung a. d. Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 27. December.)

Die Acylbromamide, RCONHBr , erfahren bekanntlich unter dem Einfluss von wässrigen Alkalilösungen¹⁾ oder von alkoholischem Natriummethylat²⁾ eine Umlagerung unter Bildung zuerst von Isocyanaten¹⁾, $\text{RN}:\text{CO}$, oder von Bromformamiden, BrCONHR , welche dann weiter auf etwa vorhandene Substanzen einwirken. Zum besseren Verständniss der Bedingungen, welche diese Umlagerung möglich machen, erschien es wünschenswerth, das Verhalten der für analog mit obigen Amidon gehaltenen Acylhalogenalkylamide, $\text{RCON}(\text{Hal})\text{R}$, gegenüber alkalischen Lösungen und anderen umlagernden Reagentien genauer zu verfolgen, um zu bestimmen, ob unter keiner der eingehaltenen Bedingungen und auch nicht wenigstens in geringer Menge der entsprechende Austausch von R gegen Halogen bewirkt werden könne. Zur Untersuchung dieser Frage, welche ich auf Veranlassung und unter der Leitung des Hrn. Dr. Stieglitz aufgenommen habe, brachte ich zuerst Derivate der Säureanilide in Anwendung. Hier möchte ich über die Darstellung dieser Körper und vorläufig über ihr Verhalten berichten.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte 15, 408; Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte 20, Ref. 470.

²⁾ Lengfeld und Stieglitz, Amer. Chem. Journ. 15, 215, 504.

Acylbromaminobenzole¹⁾, $\text{RCONBrC}_6\text{H}_5$, scheinen noch nie erhalten worden zu sein. Bei Reactionen, welche zu den entsprechenden Chlorverbindungen führen²⁾, sowie bei solchen, welche die einfachen Acylbromamide liefern³⁾, sind immer im Benzolkern substituirte Bromanilide, z. B. $\text{RCONHC}_6\text{H}_4\text{Br}$, erhalten worden. Es ist mir gelungen, die betreffenden Bromverbindungen auf einfachem Wege darzustellen. Sie gehen in der That mit der grössten Leichtigkeit in die isomeren Acylparabromanilide über.

Acetylbromaminobenzol, $\text{CH}_3\text{CONBrC}_6\text{H}_5$.

Fügt man bei 0° eine alkalische Hypobromitlösung (aus 14—18 g Kali, 140—180 g Wasser und 16 g Brom) zu einer gesättigten wässrigen Lösung von Acetanilid, so bleibt die Flüssigkeit auch längere Zeit klar, es findet keine Reaction statt. Säuert man, wie bei der Darstellung von Acetylchloraminobenzols, mit verdünnter Essigsäure an, so wird reines Acetparabromanilid (Schmp. 165°) in quantitativer Ausbeute niedergeschlagen. Wird statt Essigsäure ein langsamer, gut verteilter Strom Kohlensäure in die kalte Mischung geleitet, so findet alsbald eine Ausscheidung von glänzenden Blättchen statt. Der Strom wird sofort abgestellt, die Krystalle schnell abfiltrirt, mit geringen Mengen kaltem Wasser gewaschen und auf Thonplatten getrocknet. Durch die Ausscheidung von Jod aus Jodkaliumlösung und durch die Entwicklung von Stickstoff aus Ammoniak wurde die Gegenwart des gesuchten Acetylbromaminobenzols in den Blättchen erkannt. Quantitative Bestimmungen des nach der Gleichung

ausgeschiedenen Jods zeigten, dass immer nur 60—70 pCt. der Substanz Acetylbromaminobenzol war; das Uebrige wurde als Acetparabromanilid (Schmp. 165°) in der von angesäuerter Jodkaliumlösung unverändert gelassenen Substanz erkannt.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3\text{CONBrC}_6\text{H}_5$.

Procente: Br 37.31.

Gef. » (actives) » 22.43, 21.13, 26.66.

Die Anwendung von Borsäure und eines grossen Ueberschusses an Hypobromitlösung führte zu einer viel reineren Verbindung in sehr guter Ausbeute. Eine gesättigte Lösung von Borsäure in Wasser wird der Mischung von Acetanilid und alkalischer Hypobromitlösung hinzugefügt, bis beim anhaltenden Schütteln gerade ein Niederschlag ent-

¹⁾ Die Nomenclatur entspricht der von Beilstein in seinem Handbuch angewandten, z. B. S. 362, Bd. II. Vergl. dagegen Seliwanow, diese Berichte 25, 3618.

²⁾ Jacoby, Journ. prakt. Chem. [2] 37, 50.

³⁾ Seliwanow, diese Berichte 26, 423.

steht; dieser wurde wie oben angegeben weiter behandelt. Die Substanz besteht fast zu 90 pCt. aus Acetyl bromaminobenzol:

Analyse: Gef. Procente (actives): Br 30.50, 32.09.

Beim Titiren des Jods mit Thiosulfat blieb eine geringe Menge Acetparabromanilid zurück; das nach obiger Gleichung gebildete Acetanilid wurde aus der entstandenen Lösung mit Aether ausgezogen und am Schmelzpunkt (112°) erkannt.

Acetyl bromaminobenzol bildet sehr schwach gelbliche Blättchen, welche beim langsamen Ausscheiden mit Borsäure aus viereckigen Sternchen bestehen. Es schmilzt bei $75-80^{\circ}$, erstarrt fast sofort wieder und schmilzt dann wieder bei 165° ; es ist also beim Erhitzen in Acetparabromanilid übergegangen. Beim Kochen mit Wasser findet dieselbe Umwandlung augenblicklich statt. Der feste Körper erleidet diese Umsetzung ziemlich rasch bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart der geringsten Menge Feuchtigkeit (schon in wenigen Stunden ist die Umsetzung zu Ende). Entsprechend den Gleichungen:

und $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_5 + \text{HOBr} = \text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ genügt eine Spur Wasser, das labile Acetyl bromaminobenzol in das stabile Acetparabromanilid zu verwandeln. In Folge dieser Veränderlichkeit ist das auf nassem Weg dargestellte Acetyl bromaminobenzol stets schon von etwas Acetparabromanilid begleitet. Unter Anwendung eines wasserfreien, viel umständlicheren Verfahrens hoffe ich, die Verbindung in absolut reinem Zustand zu erhalten. In der Zurückverwandlung in Acetanilid durch Jodwasserstoffsäure oder Ammoniak und in dem Uebergang in Acetparabromanilid beim Erhitzen verhält es sich analog wie Acetylchloraminobenzol und es ist daher kein Zweifel möglich über die Natur der Verbindung. In Bezug auf Beständigkeit steht es zwischen den bekannten Chlor- und Jodverbindungen dieser Art: Acetylchloraminobenzol ist beständig sogar gegen kochendes Wasser²⁾, während bei der Darstellung von Formyljodaminobenzol Wasser sorgfältig ausgeschlossen sein muss³⁾. Acetyl bromaminobenzol lässt sich in Gegenwart von Wasser erhalten, geht aber langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser in Acetparabromanilid über. Auch beim Erhitzen sind die Chlorderivate beständiger: Acetylchloraminobenzol schmilzt bei 91° , giebt aber erst bei 172° *p*-Acetylchloranilid²⁾; auch Formylchloraminobenzol (s. unten) kann ohne Zersetzung weit über 100° erhitzt werden. Die entsprechenden Bromderivate werden schon bei $60-80^{\circ}$ in die Acyl-*p*-bromanilide umgewandelt.

¹⁾ Seliwanow, loc. cit.

²⁾ Bender, diese Berichte 19, 2272.

³⁾ Comstock und Kleeberg, Americ. Chem. Journ. 12, 500.

Formylbromaminobenzol, $\text{HCONBrC}_6\text{H}_5$,

wird aus Formanilid, Kaliumhypobromid und Borsäure erhalten, gemengt mit etwa 20 pCt. *p*-Bromformanilid.

Analyse: Ber. für $\text{HCONBrC}_6\text{H}_5$.

Procente: Br 39.94.
Gef. » (activ.) » 31.35.

Die Verbindung bildet sehr blass gefärbte Krystalle, schmilzt bei 55—57°, erstarrt und schmilzt wieder bei 119°, unter Umwandlung in Form-*p*-bromanilid (Schmp. 119°). Sie ist löslich in Aether, Chloroform und Alkohol, wenig löslich in Ligroin. In Berührung mit Wasser findet schnell Zersetzung statt.

Ausser der Bildung der genannten Bromverbindungen wurde auch die Darstellung der beständigeren Acylchloraminobenzole für den eingangs erwähnten Zweck untersucht.

Acetylchloraminobenzol, $\text{CH}_3\text{CONClC}_6\text{H}_5$,

ist bereits von Bender¹⁾ erhalten worden durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Acetanilid mit Chlorkalklösung und Ansäuern mit Essigsäure. Bei der Darstellung dieses und analoger Körper in grösseren Mengen erhielt ich die besten Resultate durch Umgehen des Säurezusatzes unter Anwendung einer wässrigen Lösung der unterchlorigen Säure. In eine eiskalt gehaltene 10-procentige Lösung von Natriumcarbonat wurde Chlor bis zur Sättigung geleitet und der Ueberschuss an gelöstem Chlor durch einen Luftstrom entfernt. Beim Versetzen einer gesättigten wässrigen Lösung von Acetanilid mit einem Ueberschuss dieser Hypochloridlösung wurde eine quantitative Ausbeute rein weissen Acetylchloraminobenzols vom Schmp. 91° erhalten.

Eine Chlorbestimmung wurde mittels angesäuerter Jodkaliumlösung ausgeführt.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3\text{CONClC}_6\text{H}_5$.

Procente: Cl 20.91.
Gef. » » 20.83.

Durch Alkalien unter verschiedenen Bedingungen findet kein Austausch von Methyl gegen Chlor statt, sondern es tritt Verseifung zu Acetanilid und Alkalihypochlorit fast quantitativ ein.

Formylchloraminobenzol, $\text{HCONClC}_6\text{H}_5$,

auf eben demselben Wege dargestellt, bildet weisse Krystallblättchen, welche bei 43—44° schmelzen. Es zeigt eine für diese Körperklasse bemerkenswerthe Beständigkeit beim Erhitzen; man kann es über 100° erhitzen, ohne dass Zersetzung oder Umwandlung in Form-

¹⁾ Bender, loc. cit.

p-chloranilid stattfindet; beim Abkühlen wird es durch ein Kryställchen zum Krystallisiren gebracht und schmilzt von Neuem bei 43 bis 44°. Bei höheren Temperaturen wird der Körper zersetzt.

Analyse: Ber. für $\text{HCONClC}_6\text{H}_5$.

Procente: Cl 22.76.

Gef. » » 22.39, 22.40.

Man kann Formylchloraminobenzol aus Aether oder verdünnter Essigsäure umkrystallisiren; Ammoniak, Jodwasserstoffsäure oder heisser absoluter Alkohol reduciren es zu Formanilid; Salzsäure verwandelt es in der Wärme in das noch unbekannte

Formparachloranilid, $\text{HCONHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$.

Zum Vergleich wurde dasselbe auch aus Ameisensäure und *p*-Chloranilin dargestellt. Auf beiden Wegen wird diese Verbindung in der Form von weissen Krystallen erhalten mit dem Schmelzpunkt 101°. Eine Mischung beider Substanzen zeigte denselben Schmelzpunkt, sie sind also identisch.

Benzoylchloraminobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONClC}_6\text{H}_5$.

Die Unlöslichkeit von Benzanilid in Wasser bereitete der Darstellung des Chlorderivates einige Schwierigkeiten. Die Behandlung einer Essiglösung von Benzanilid mit einer wässrigen Lösung von Chlorkalk gab unbefriedigende Resultate. Der Körper wird erhalten, wenn man eine gesättigte Lösung von Benzanilid in Alkohol tropfenweise zu einem grossen Ueberschuss einer auf dem oben beschriebenen Wege aus Natriumcarbonat und Chlor bereiteten Lösung von unterchloriger Säure hinzufügt. Es fällt sofort Benzoylchloraminobenzol aus, mit einer nur geringen Menge Benzanilid. Es ist löslich in Alkohol, Aether und Ligroin und wird aus der letzten Lösung in Nadeln vom Schmp. 78—80° erhalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONClC}_6\text{H}_5$.

Procente: Cl 15.29.

Gef. » (act.) » 14.27.

Anmerkung. Bei allen bisher untersuchten Verbindungen von der Form $\text{RCONHHal}'$ ($\text{Hal}' = \text{Br}$ oder Cl) findet ein der sogen. »Beckmann'schen Umlagerung« analoger¹⁾ Austausch von R gegen Hal' äusserst leicht statt durch die Einwirkung von wässriger²⁾ oder alkoholischer³⁾ Alkalilösung. In einem von einem meiner Schüler, Hrn. Mc Coy, an Salicylamid beobachteten Falle geht diese Um-

¹⁾ Hoogewerff und Van Dorp, Rec. trav. chim. 8, 173; 9, 33 etc.

²⁾ Hofmann, diese Berichte 15, 410 u. s. w.; Hoogewerff und van Dorp, loc. cit.

³⁾ Lengfeld und Stieglitz, Americ. Chem. Journ. 15, 215, 504.

lagerung augenblicklich schon bei 0° oder -10° vor sich. Dagegen ist bis jetzt weder von Hrn. Slosson, noch von anderen Chemikern¹⁾, welche mit derartigen Verbindungen gearbeitet haben, bei den für analog mit obigen Körpern gehaltenen Verbindungen, $\text{RCN}(\text{Hal})\text{R}'$, dieser Austausch von R gegen Halogen jemals beobachtet worden. Dieser Unterschied im Verhalten scheinbar so nahe stehender Körper, wie $\text{RCN}(\text{Hal})\text{H}$ und $\text{RCN}(\text{Hal})\text{R}'$, ist so auffallend, dass es geboten erscheint, nach dem Grunde dafür zu suchen: entweder sind die Verbindungen wirklich nicht analoger Art oder die »Beckmann'sche Umlagerung« ist von gewissen Bedingungen abhängig, welche in diesen zwei Körperklassen zum Vorschein kommen. Während wohl die meisten Chemiker²⁾ die Säurehalogenalkylamide als $\text{RCN}(\text{Hal})\text{R}$ auffassen, ist von Comstock³⁾ neuerdings auch die isomere Form $\text{RC}(\text{NR})(\text{OHal})$ in Betracht gezogen worden, bei welcher die Umlagerung ausgeschlossen wäre. Gegen diese Auffassung ist aber zu bemerken, dass gerade bei den Reactionen, auf welche Comstock seine Ansicht gründet, nämlich bei der Einwirkung von Alkyljodiden⁴⁾ bzw. von Halogenen⁵⁾ auf die Alkali- und Silbersalze Bernsteinsäureimid sich den Säureaniliden in jeder Beziehung gleich verhält und ein Chlor- und Bromimid bildet, welche jedenfalls die Constitution $(\text{CH}_2\text{CO})_2(\text{NHal})$ besitzen: sie erfahren nämlich durch wässriges Alkali⁶⁾ und durch Natriummethylat⁷⁾ nach Verseifung zu den entsprechenden Succinaminsäurederivaten die Beckmann'sche Umlagerung in vollkommen glatter Weise. Phtalimid⁶⁾ verhält sich ebenso. Erweisen sich aber die Säurehalogenalkylamide und die Säurehalogenamide wirklich als analoge Verbindungen — und dies ist recht wahrscheinlich — dann muss die »Beckmann'sche Umlagerung« von gewissen, hier zum Vorschein kommenden Bedingungen abhängen, auf deren Betrachtung hier nicht eingegangen werden soll, da die experimentellen Untersuchungen darüber erst begonnen sind.

J. Stieglitz.

¹⁾ Bender, diese Berichte 19, 2272; Tscherniak und Norton, Bull. soc. chim. 30, 106; Einhorn und Lauch, Ann. d. Chem. 243, 343.

²⁾ Bender, loc. cit.; Tscherniak und Norton, loc. cit.; Seliwanow, diese Berichte 26, 989; Meyer und Jacobsen's Lehrbuch II, 183, u. s. w.

³⁾ Comstock, Americ. Chem. Journ. 12, 500.

⁴⁾ Comstock und Wheeler, Americ. Chem. Journ. 13, 521.

⁵⁾ Bunge, Ann. d. Chem., Suppl. 7, 119; Lengfeld und Stieglitz loc. cit.

⁶⁾ Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte 24, Ref. 966.

⁷⁾ Lengfeld und Stieglitz, loc. cit.