

Chlor und gab nur bei sehr sorgfältig ausgeführten Verbrennungen mit vorgelegten langen Kupferspiralen und Bleichromat übereinstimmende Zahlen, welche den Körper als salzsaures Aethyldinaphtyldiamin erkennen liessen:

Ber. für $C_{22}H_{20}N_2 \cdot HCl$		Gefunden		
C	76.0	75.9	76.0	76.0 pCt.
H	6.0	6.6	6.3	6.3 »

Die Einwirkung von Oxalsäure auf die secundäre Base ist im Gange, ebenso die Reaction zwischen Chloressigsäure und Aethylen- $\beta$ -dinaphtyldiamin.

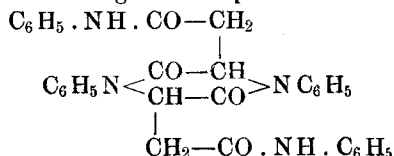
### 322. C. A. Bischoff und O. Nastvogel:

#### Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Anilide, Toluide und Naphtalide der Aepfelsäure.

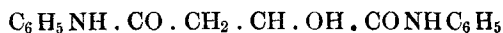
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

#### LVIII. Einwirkung von Aepfelsäure auf Anilin:



Hr. Wisiroff stellte sich Aepfelsäuredianilid aus 2 Mol. Anilin und  $1\frac{1}{2}$  Mol. Aepfelsäure dar. Erhitzt man länger als 2 Stunden und über  $175^\circ$ , so ist der Körper unrein. Bei den angegebenen Bedingungen jedoch bekommt man ihn nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in blättrigen, farblosen Krystallen, und die Ausbeute betrug 95 pCt. Dianilid aus 100 g Anilin. Der Schmelzpunkt des Präparates lag bei  $197^\circ$ , während Arppe<sup>1)</sup> den Schmelzpunkt  $175^\circ$  angiebt. Die Zerlegung in 5 Fractionen, welche alle denselben Schmelzpunkt zeigten, und die Elementaranalyse liessen keinen Zweifel, dass das Dianilid der Aepfelsäure



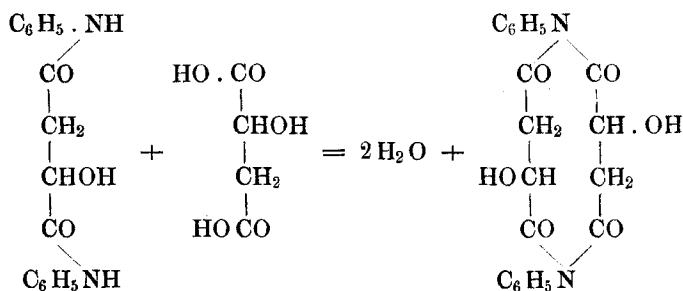
vorlag

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 96, 106.

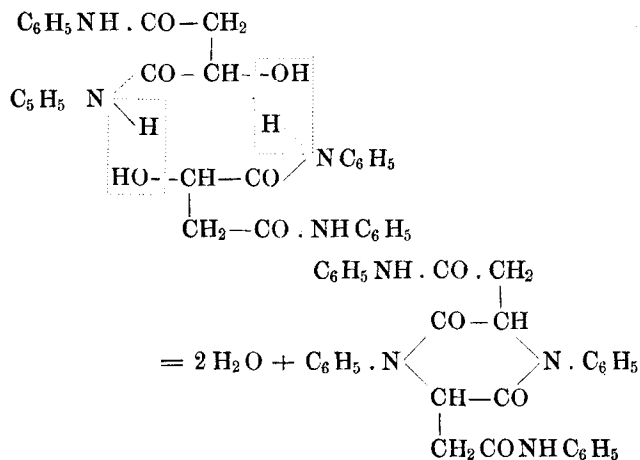
Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$		Gefunden					
C	67.6	67.7	67.7	67.2	—	—	pCt.
H	5.6	6.1	5.8	5.9	—	—	»
N	9.9	—	—	—	9.8	9.8	10.0 »

Ob die Schmelzpunktdifferenz etwa dadurch zu erklären ist, dass im einen Fall das Anilid der activen, im anderen Fall das der inactiven Aepfelsäure vorliegt, haben wir nicht weiter untersucht.

Wir wollten nun zunächst den der folgenden Gleichung entsprechenden Process durchführen:



Da sich jedoch bei zahlreichen Versuchen unter Variation der Mengenverhältnisse und der Temperatur keine fassbaren Substanzen mit constantem Schmelzpunkt, sondern meist das Ausgangsmaterial oder Zersetzungsproducte ergaben, kamen wir zu der Ansicht, dass sich derartige Ringe nur sehr schwer bilden, und versuchten nun das Dianilid in ein Piperazinderivat überzuführen, was äusserst leicht gelang:

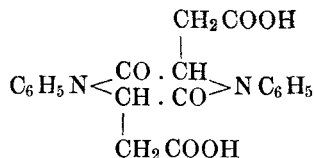


Zu diesem Behufe wurde das Dianilid (1 Mol.) mit Essigsäureanhydrid (2 Mol.) auf 145—150° am Rückflusskühler erhitzt, bis die

Masse fest wurde. Dann wurde mit Alkohol gewaschen. Das farblose krystallinische Product (9.3 g aus 20 g Dianilid) ist in heissem Alkohol schwer löslich, in Aceton und Chloroform ist es ebenfalls löslich, am löslichsten ist dasselbe in Eisessig und in concentrirter Schwefelsäure. Aus den Löslichkeitsverhältnissen und dem Schmelzpunkt ging unzweifelhaft hervor, dass die Wasserabspaltung nicht etwa zu den gleich zusammengesetzten Dianiliden der Fumarsäure (Schmelzpunkt 211—212°) oder Maleinsäure (Schmelzpunkt 87.5°) geführt hat. Der neue Körper ist wahrscheinlich ein Gemenge zweier geometrisch isomerer Verbindungen, was verständlich erscheint, da er zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Beim Erhitzen im Capillarrohr begann er bei 290° zu sintern und schmolz unter Zersetzung bei 300°.

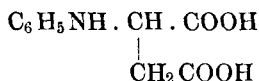
Ber. für C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>		Gefunden							
C	72.5	72.1	72.3	72.3	72.5	71.9	71.9	—	— pCt.
H	4.9	4.8	5.3	5.3	5.2	5.4	5.6	—	— »
N	10.6	—	—	—	—	—	—	10.7	10.7 »

LIX. Einwirkung von Alkali auf das Dianilid der Piperazinsäure:



Diphenyl- $\alpha\gamma$ -diacipiperazin- $\beta\delta$ -homocarbonsäure.

Die Constitution des im vorigen Kapitel beschriebenen Piperazins konnte dadurch aufgeklärt werden, dass man dasselbe spaltete; Alkalien konnten zu der soeben formulirten zweibasischen Säure, concentrirte Säuren möglicherweise bis zur Anilidobersteinsäure



führen. Die letztere Reaction, mit welcher sich Hr. Simchowitsch zur Zeit beschäftigt, ist noch nicht vollständig studirt. Dagegen hat die von Hrn. Wahgel durchgeführte Einwirkung von Alkalien das erwartete Resultat ergeben.

Das Piperazin war gegen wässriges Alkali auch beim Kochen mit einem Ueberschuss in concentrirter Lösung sehr beständig. Wendet man dagegen alkoholisches Kaliumhydrat (4 Mol.) an, so findet eine fast vollständige Zerlegung des Piperazins in Anilin und in das Kaliumsalz einer neuen Säure statt. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben und dre

Rückstand mit Salzsäure angesäuert. Neben geringen Mengen in Ammoniumcarbonat unlöslicher Schmieren wurde als Hauptproduct eine zwischen 210—220° schmelzende Säure gewonnen. Die in Ammoniumcarbonat unlöslichen Antheile schmolzen theils bei 130°, theils bei 300°. Die genannte Säure wurde unter Zuhülfenahme von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt und schmolz zwischen 226—228°. Ein Theil derselben wurde den beim Fällen erhaltenen salzsauren Filtraten durch Aether entzogen.

Die Säure war in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton leicht löslich, in Benzol, Chloroform, Ligroin und Säuren schwer löslich.

Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O_6$		Gefunden				
C	62.8	62.7	62.9	63.0	62.9	pCt.
H	4.7	4.9	4.9	4.9	5.1	»

#### LX. Einwirkung von Aepfelsäure auf *o*-Toluidin.

Wir gedachten nunmehr die analoge Reaction mit den übrigen aromatischen Basen durchzuführen, stiessen aber hierbei auf ein abweichendes Verhalten. Beim Orthotoluidin ist, wie Hr. W. Moissejew fand, die Ausbeute an seither noch unbekannten Verbindungen mit der Aepfelsäure eine sehr unbefriedigende, so dass wir die Einwirkung von Essigsäureanhydrid vorläufig nicht ausgeführt haben.

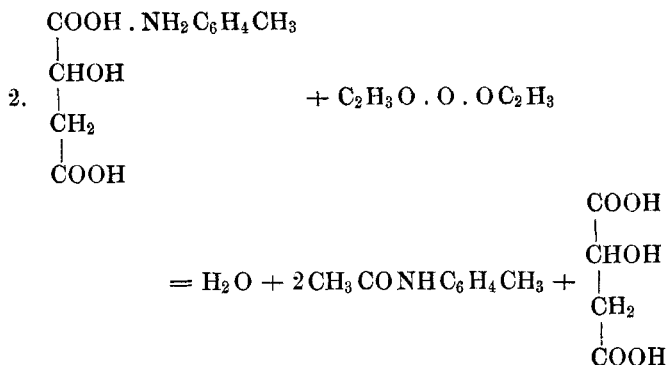
1 Mol. Aepfelsäure und  $1\frac{1}{2}$  Mol. Toluidin wurden 3 Stunden auf 140—150° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser ausgekocht. Dabei löste sich fast alles auf, beim Erkalten schied sich ein weisser amorpher, in Aether schwer, in Alkohol leicht löslicher Körper aus, welcher aus letzterem Lösungsmittel in Form feiner weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 178° krystallisirte. Die Ausbeute betrug 1 pCt. Aepfelsäuremonotoluid:  $CH_3C_6H_4NH.CO.CH.OH.CH_2.COOH$  oder

$CH_3C_6H_4NH.CO.CH_2.CHOH.COOH$	
Berechnet	Gefunden
N 6.3	6.6 pCt.

Als 1 Mol. Aepfelsäure und 2 Mol. Toluidin in Reaction gebracht wurden, ergab sich dasselbe Resultat, nur war die Ausbeute an Monotoluid etwas grösser. Bei der Destillation von Aepfelsäure und Toluidin ging zwischen 230 und 300° ein rothes Oel über, welches nach dem Lösen in heissem Alkohol Krystalle vom Schmelzpunkt 230—234° absetzte.

Nun wurde mit fast theoretischer Ausbeute das saure äpfelsaure Toluidin dargestellt, indem die ätherische Lösung der Aepfelsäure mit der berechneten Menge Base versetzt wurde. Das Salz schmolz zwischen 122—125°, war in Wasser, Alkohol, Benzol, Xylol und Aceton löslich. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid ging

dieser Körper nach 2 stündigem Erhitzen auf 130—140° in eine Masse über, welche sich auf Ammoniakzusatz bis zur neutralen Reaction harzig abschied. Durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther wurden feine Nadeln vom Schmelzpunkt 105° erhalten, welche sich bei der weiteren Reinigung als Acetoluid (Schmelzpunkt 107°) erwiesen. Die Reaction war also folgendermaassen verlaufen:

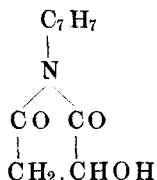


Beim Erhitzen von 1 Mol. Toluidin mit 1 Mol. Aepfelsäure wurde eine Schmelze erhalten, welche beim Behandeln mit Aether einen weissen Rückstand gab; derselbe wurde aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt und setzte sich dann in Form weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 180.5—181.5° ab. Die Ausbeute betrug etwa 3 pCt. Die Substanz war leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Chloroform, Ligroin und Aether; Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure lösten ebenfalls nicht. Die Lösungen wurden durch Eisenchlorid orangeroth gefärbt. Nach der Analyse lag das

Aepfelsäureditoluid,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONHC}_7\text{H}_7$ , vor:

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$		Gefunden			
C	69.2	69.9	68.9	—	—	pCt.
H	6.4	6.5	6.6	—	—	»
N	9.0	—	—	9.1	9.0	»

Aus dem Filtrat schied sich allmählich ein Oel aus, welches später krystallisirte und nach dem Umkrystallisiren aus Aether und aus Benzol sich als Aepfelsäuretoluid erwies:



Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$		Gefunden			
C	64.4	64.6	64.2	—	— pCt.
H	5.4	5.4	5.4	—	— »
N	6.8	—	—	7.1	6.7 »

Die Substanz schmilzt zwischen  $114.5$  und  $116^0$ , ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Xylol, Aceton, Chloroform, Eisessig, Schwefelsäure und Salzsäure, schwer löslich in Aether und Lignoïn. Eisenchlorid färbt die Lösungen ebenfalls orangeroth. In Soda löst sich der Körper ohne Kohlensäureentwicklung.

#### LXI. Einwirkung von Aepfelsäure auf Paratoluidin.

Hr. Stalnow hat aus  $62.6$  g Aepfelsäure und  $100$  g Toluidin durch Erhitzen auf  $150$ — $160^0$  das Ditolid dargestellt, dasselbe mit Wasser und Aether gereinigt und so  $85$  g erhalten. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig schmolz dasselbe zwischen  $205$ — $208^0$ .

Das Aepfelsäuredi-*p*-toluid,



war in Wasser, Alkali, Chloroform, Lignoïn nicht löslich, ebenso in verdünnter Salz- und Salpetersäure. Sehr schwer löslich war der Körper in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol, Aceton, Xylol, löslich in heissem Eisessig und in concentrirter Schwefelsäure.

Beim Erhitzen dieses Ditoluides mit Essigsäureanhydrid auf  $160^0$  entstand ein Product, welches mit Ammoniak ausgekocht und mit Chloroform gereinigt wurde. Zur Entfernung von unzersetztem Ditolid wurde mit Alkohol ausgekocht und der Rückstand aus Anilin umkrystallisirt. Die so erhaltenen Nadeln waren in fast allen Lösungsmitteln unlöslich. Sie begannen zwischen  $289$ — $292^0$  sich zu bräunen, wurden dann dunkler, schmolzen aber bei  $360^0$  noch nicht. Die Analyse ergab Zahlen, welche dafür sprachen, dass aus einer Molekel Aepfelsäureditolid eine Molekel Wasser ausgetreten ist; wie sich aber aus den im Folgenden beschriebenen Versuchen des Hrn. Jaunsnicker ergibt, ist der Körper kein Piperazin, sondern das Di-*p*-toluid der Fumarsäure:  $C_7H_7NH.CO.CH:CH.CO.NHC_7H_7$ .

Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_2$		Gefunden			
		Jaunsnicker	Stalnow		
C	73.5	73.4	73.4	—	— pCt.
H	6.1	6.2	6.3	—	— »
N	9.5	—	—	9.8	9.5 »

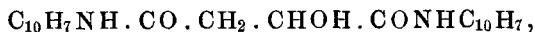
Da die Substanz von wässrigem Alkali nicht angegriffen wurde, so nahm Hr. Jaunsnicker 10 procentiges, alkoholisches Kali und kochte so lange, bis sich alles gelöst hatte. Dann wurde eingedampft, mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Die Säure, welche sich dabei ausschied und zum Theil auch noch durch Aus-

schütteln des Filtrates mit Aether gewonnen wurde, wurde in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht, filtrirt, ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie war stickstofffrei, sublimirte ohne zu schmelzen bei etwa 230° und zeigte alle Eigenschaften der Fumarsäure.

	Ber. für $C_4H_4O_4$	Gefunden	
C	41.4	41.6	41.2 pCt.
H	3.5	3.8	3.5 »

## LXII. Einwirkung von Aepfelsäure auf $\alpha$ - und $\beta$ -Naphtylamin.

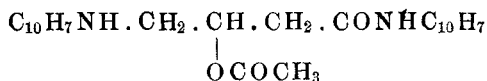
Das Aepfelsäure- $\alpha$ -dinaphtalid,



wurde von Hrn. Fehrmann durch directes Erhitzen von 1 Molekül Aepfelsäure und 2 Molekülen Base auf 150—160°, Waschen mit Wasser, Auskochen mit Aether, Umkrystallisiren aus Alkohol mit 23 pCt. Ausbeute als ein bei 205° schmelzender, krystallinischer Körper erhalten, welcher in Wasser, Alkalien und Säuren, ferner in Aether unlöslich, in Alkohol schwer, in Eisessig, Chloroform, Benzol, Anilin und namentlich in Aethylenbromid leicht löslich war.

	Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_3$	Gefunden
C	75.0	75.2 pCt.
H	5.5	5.4 »

Essigsäureanhydrid wirkt auf die Substanz ein und zwar entstanden ungefähr 55 pCt. einer zwischen 223—224° schmelzenden, aus Anilin gut krystallisirenden Substanz, welche wie das Ausgangsmaterial sich gegen Lösungsmittel verhielt. Die Analyse dieser Verbindung führte zu Werthen, welche es wahrscheinlich machen, dass hier das Acetylproduct:



vorliegt.

	Ber. für $C_{26}H_{22}N_2O_4$	Gefunden
C	73.2	73.8 pCt.
H	5.2	5.5 »

Die Spaltung des Körpers durch Alkali muss über die Richtigkeit dieser Auffassung entscheiden.

$\beta$ -Naphtylamin und Aepfelsäure liefert nach Versuchen der HHrn. Chenkin und Grünberg zwei Körper, von denen der eine das Aepfelsäuredinaphtalid darstellt.

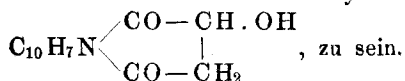
Dasselbe wurde durch Auskochen mit Wasser, Alkohol und Eisessig gereinigt und aus Anilin umkrystallisirt. Es ist in allen sonst

gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und schmolz je nach der Art des Erhitzens unter Zersetzung bei 260 oder 263°.

Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_3$		Gefunden			
C	75.0	75.3	74.3	—	— pCt.
H	5.2	5.4	5.4	—	— »
N	7.3	—	—	7.9	8.0 »

Diese Substanz ist, wie aus Versuchen des Hrn. Chenkin und des Hrn. J. Moissejew, welcher die Arbeit fortsetzt, hervorgeht, gegen Essigsäureanhydrid sehr beständig.

Bei der Reinigung des Dinaphtalides mit heissem Wasser ging ein schwer löslicher Körper in Lösung, welcher daraus in farblosen Krystallen sich absetzte, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 193° schmolzen. Derselbe wird von Hrn. Grünberg weiter untersucht und scheint nach den Analysen das Aepfelsäure- $\beta$ -naphtil,



Ber. für $C_{14}H_{11}NO_3$		Gefunden	
C	69.7	69.7	70.0 pCt.
H	4.6	4.8	4.7 »

### 323. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Ueber die Anilide und Toluide der Weinsäure.

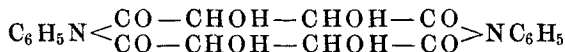
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

#### LXIII. Einwirkung von Weinsäure auf Anilin.

Es wurden von Hrn. Meissner 3 Versuchsreihen angestellt, um zu erfahren, unter welchen Umständen die Weinsäure zur Bildung geschlossener Ketten mit Stickstoffatomen befähigt wäre.

##### 1) Zur Darstellung der Verbindung



wurde saures weinsaures Anilin für sich erhitzt, um analog der Reaction der Glycine unter Abspaltung von Wasser zu reagiren.

Dabei entstand Tartranilsäure



und eine Reihe amorpher gelblicher Producte, welche in Eisessig gelöst und durch Wasser gefällt wurden. Durch diese oft wiederholte