

lich in Händen gehabt hat; denn in diesem Falle würde er doch auf Seite 361 gefunden haben:

»Furfurobenzidin krystallisirt aus Benzol in kleinen hellgelben Nadeln von der Zusammensetzung ( $\text{C}_8\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}$ ).

Gef. Procente: C 77.41, 77.35, H 4.95, 5.02.

Ber. » » 77.64, » 4.71.«

Auch die Umwandlung durch Salzsäure und die Bildung von leicht zersetzbaren Chlorhydraten von Farbstoffbasen ist bereits damals besprochen worden. Später bin ich hierauf in einer zweiten Abhandlung (Ann. d. Chem. 239, 349; 1887) zurückgekommen, die Hrn. Ehrhardt ebenfalls unbekannt geblieben zu sein scheint.

Es wäre doch recht sehr zu wünschen, dass namentlich da, wo Verschiedenheiten in den experimentellen Ergebnissen vorliegen oder vermuthet werden, die Originalangaben nicht nur literarisch angeführt, sondern auch wirklich verglichen würden. Behauptungen, wie sie hier Hr. Ehrhardt aufgestellt hat, könnten dann doch leicht vermieden werden.

#### 413. C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen.

##### XIV. Das Anilin und die Bromfettsäureester.

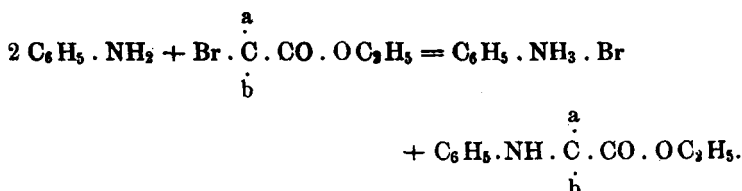
(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.)

(Eingegangen am 11. October.)

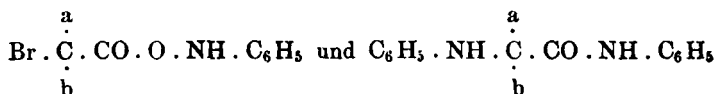
Bei den Umsetzungen der  $\alpha$ -Bromfettsäureäthylester mit den Natriumverbindungen des Malon- und Acetessigesters, sowie von deren Alkylsubstitutionsproducten war, wie meine früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> ersehen liessen, deutlich der Einfluss der Alkylgruppen (auf die Art und auf den quantitativen Verlauf der Verkettung ersichtlich. Dort, wo die Bildung der Kohlenstoffketten auf Schwierigkeiten stiess, war stets mit Zugrundelegung des Tetraëderachsenwinkels Collision der im Sinne meiner dynamischen Hypothese „Kritischen“ Positionen  $\Delta 1:5$  und  $1:6$  nachweisbar. Es interessirte mich nun weiterhin zu erfahren, ob ähnliche Beziehungen sich auch für die Bildung von Kohlenstoff-Stickstoff-Ketten würden nachweisen lassen. Ich wählte für die Versuche in erster Linie das Anilin und seine Sub-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 972, 979, 982.

stitutionsproducte aus und combinirte die Basen mit den  $\alpha$ -Bromfett-säureestern im Sinne der Gleichung:



Die quantitative Aufarbeitung erfolgte in der Weise, dass das gebildete Bromhydrat — wo nicht anders angegeben — durch Aether isolirt, getrocknet und analysirt wurde. Aus den erhaltenen Zahlen wurden die Procente der Umsetzung ermittelt. Um die in mehreren Fällen zu Tage tretenden Verkettungsanomalien zu constatiren, wurde jedesmal auch der Schmelz- bzw. Dissociations-Punkt des Bromhydrates bestimmt und mit dem des reinen, aus der Base und Bromwasserstoff in ätherischer Lösung hergestellten Salzes verglichen; ferner wurde das ätherische Filtrat des bei der Verkettung entstandenen Bromhydrats durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff auf seinen Gehalt an nicht umgesetzter Base geprüft. Hierdurch, sowie durch eine besondere, später mitzutheilende Versuchsreihe wurde zugleich controllirt, dass nicht etwa ein Theil der angewendeten Base zur Bildung der folgenden Producte:



verbraucht worden war.

Weiterhin wurden noch die erhaltenen Verkettungsproducte einer systematischen fractionirten Destillation unterworfen. Dabei resultirten Tabellen bzw. Fractionscurven, welche den früher mitgetheilten der Kohlenstoffverkettungen<sup>1)</sup> ganz analog sind. Auf die hieraus sich ergebenden Schlüsse werde ich später zu sprechen kommen. Nur so viel sei schon hier erwähnt, dass der Einfluss der Verzweigungen im Alkyl (Bromisobutter- und Bromisovalerian-Ester) in ganz derselben Weise bei den Kohlenstoff-Stickstoffketten zu Tage tritt, wie dies früher für die reinen Kohlenstoffsynthesen erkannt worden war.

Die Ingredientien wurden ohne Lösungsmittel in Reaction gebracht.

#### Anilin + $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester.

1. 4.65 g Base; 4.5 g Ester. 4 Stunden bei 100°. Nach 5 Minuten Beginn der Salzabscheidung. Erhalten 4.14 g Bromhydrat

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 983 ff.

(Theorie 4.35 g) vom Schmp. 271—272° (reines Salz 280°), Zersetzungspunkt: 142° (rein: 191°). Bromgehalt nach Volhard: 46.0 pCt. (Theorie 46.0). Chlorhydrat im Filtrat: 0.2 g (ber. 0.32 g).

Procente der Umsetzung: 95.17.

2. 18.6 g Base; 18.1 g Ester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 16.4 g Bromhydrat (Theorie 17.4 g) vom Schmp. 279—280°. Bromgehalt: 45.3 pCt.

Procente der Umsetzung: 93.97.

Anilin +  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester.

3. 18.6 g Base; 19.5 g Ester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 14.95 g Bromhydrat (Theorie 17.4 g) vom Schmp. 279—280°. Bromgehalt: 46.03 pCt.

Procente der Umsetzung: 85.92.

Anilin +  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester.

4a. 18.6 g Base; 19.5 g Ester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 11.4 g Bromhydrat (Theorie 17.4 g) vom Schmp. 278—279°. Bromgehalt: 45.33 pCt.

Procente der Umsetzung: 65.52.

4b. 4.65 g Base; 4.87 g Ester, wie sub. 1. Erhalten 1.23 g Bromhydrat (Theorie 4.35 g) mit 46.1 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 28.88.

Anilin und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureäthylester.

5. 18.6 g Base; 20.9 g Ester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 4.05 g Bromhydrat (Theorie 17.49) vom Schmp. 279°. Bromgehalt 45.80 pCt.

Procente der Umsetzung: 23.27.

Anilin und  $\alpha$ -Bromphenylelessigsäureäthylester.

(Sdp. 163—165° bei 53 mm)<sup>1)</sup>.

6. 4.65 g Base; 6.08 g Ester. 4 Stunden bei 100°. Erhalten 2.95 g Bromhydrat mit 45.72 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 67.82.

Aus dem ätherischen Filtrat des Bromhydrats krystallisirte beim Einengen ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin farblose, sternförmig angeordnete Nadelchen vom Schmp. 85° darstellte. Nach der Analyse liegt das normale Verkettungsproduct:



Phenylanilinoessigsäureäthylester,

vor, welcher von O. Stöckenius<sup>2)</sup> aus der Säure mittels Alkohol und Salzsäure dargestellt worden ist.

<sup>1)</sup> Bromgehalt: 32.85 pCt. (ber. 32.92 pCt.).

<sup>2)</sup> Jahresbericht f. Chemie 1878, 778.

Analyse: Ber. Procente: C 75.29, H 6.66.

Gef. „ „ 75.88, „ 6.82.

7. Um die Ausbentecurven zu erhalten, veranlasste ich Hrn. stud. J. Konzewitsch zu folgenden Versuchen.

Je 37.2 g Anilin wurden mit 36.5 g Brompropion- (A), 39 g Brombutter- (B) und Bromisobutter- (C) und 41.8 g Bromisovalerian-Säure-äthylester (D) 8 Stunden auf 180° erhitzt. Die Menge des Anilinbromhydrats (Theorie 34.8 g) betrug bei:

A 34.08 g, B 33.6 g, C 30.5 g, D 25.0 g,

Procente der Umsetzung: A 97.64, B 96.55, C 87.64, D 71.55.

Die einzelnen Fractionen der zweiten Rectification unter Luftdruck sind in der Tabelle I aufgeführt.

Zum Vergleich mit dem später zu besprechenden *o*-Toluidin musste noch dieselbe Umsetzung bei 130–135° durchgeführt werden. Sie ergab Bromhydrat:

A 34.43 g, B 31.66 g, C 23.55 g, D 9.77 g.

Procente der Umsetzung: A 96.33, B 90.83, C 67.77, D 28.17.

Die Fractionen sind in der Tabelle II aufgeführt unter Weglassung der Vorläufe, welche von 150–180° aus folgenden Mengen bestanden:

A 0.53 g, B 1.43 g, C 4.1 g, D 13.68 g.

## I

## II

Temperatur	A	B	C	D	A	B	C	D
180–185	0.6 g	1.6 g	1.0 g	5.3	—	0.74	1.95	9.20
185–190				5.2	—	0.24	2.15	3.97
190–195				2.5	—	1.77	4.01	4.64
195–200				1.2	0.2	0.15	5.12	2.13
200–205				1.3	0.08	0.22	0.98	2.41
205–210	1.0 g	0.8 g	1.6	1.6	0.12	0.54	6.66	3.23
210–215			1.2	1.7	0.12	0.32	2.09	2.90
215–220			1.6	1.2	0.24	0.15	1.79	8.57
220–225			0.9	1.0	0.70	0.45	2.02	1.05
225–230			1.4	0.8	0.55	0.35	3.79	1.16
230–235			1.2	1.0	—	0.31	1.24	0.77
235–240			1.6	1.2	—	0.58	1.03	0.40
240–245	0.8	0.8	1.7	0.7	0.11	0.35	0.22	0.42
245–250	1.0	0.9	1.8	0.4	0.69	0.74	1.10	0.11
250–255	2.6	1.2	1.8	0.2	2.33	0.55	0.60	0.07
255–260	20.6	0.8	1.8	0.5	22.97	3.28	0.80	—
260–265	1.8	1.0	11.2	0.6	3.90	6.55	1.22	0.06
265–270	—	4.1	4.3	1.6	0.91	13.65	1.85	0.03
270–275	—	19.0	1.3	2.6	—	2.40	0.43	0.03
275–280	—	4.3	1.3	7.7	—	0.88	0.19	0.10
280–285	—	1.1	—	0.8	—	1.38	1.15	0.15
285–290	—	—	—	0.8	—	0.18	—	0.97
Rückstand:	1.8	1.5	1.0	1.1	2.9	3.00	3.34	4.22

Deutlicher, als die Tabelle zeigen die Diagramme I und II den Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Ueberwindung der Verkettungsschwierigkeiten. Im Diagramm I ( $130-135^{\circ}$ ) treten C (Isobutryl-) und D (Isovaleryl-Combination) hauptsächlich in den Siedintervallen der Ausgangsmaterialien, im Diagramm II ( $180^{\circ}$ ) aber genau entsprechend der grösseren Ausbeute an Bromhydrat des Anilins innerhalb der Siedegrenzen der Verkettungsproducte zu Tage. Die Bildung ungesättigter Ester: Methakryl- und Dimethakryl-Saurester findet nicht statt. Das Diagramm II erinnert entschieden an das früher für Malonester<sup>1)</sup> wiedergegebene und wird später mit den für  $\alpha$ - und  $p$ -Toluidin eruirten zu vergleichen sein.

Bei dieser Gelegenheit wurde der  $\alpha$ -Anilino buttersäureäthylester

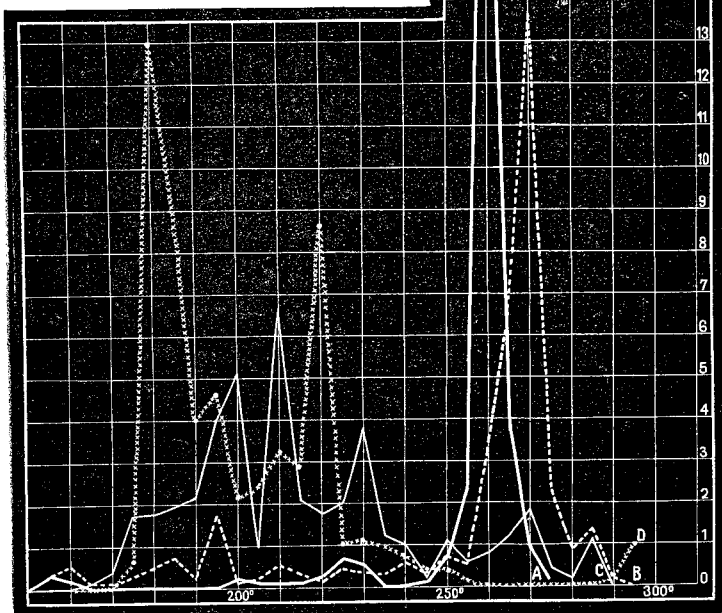


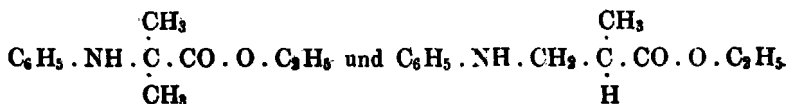
Fig. 1

(Colonne II. Fract. 270—275°), welcher bisher<sup>2)</sup> nur als Oel bekannt war, in der Form farbloser, bei  $26^{\circ}$  schmelzender Krystalle erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 983.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 1794; 25, 2036.

Zum Verständniss der Kolonne III muss erwähnt werden, dass früher<sup>1)</sup> nachgewiesen worden war, dass sich hier nebeneinander die beiden Ester



bilden.

Die Fraction 275—280° der Colonne IV enthielt den  $\alpha$ -Anilinoisovaleriansäureäthylester als farbloses Oel.

Ber. Procente: C 70.58, H 8.59.

Ber. » » 70.71, » 8.61.

Die Verseifung mittels Kali führte zu der von M. E. Duvillier<sup>2)</sup> aus Anilin und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure, von L. Lettenmeyer<sup>3)</sup> aus Anilin, Isobutylaldehyd und Blausäure dargestellten  $\alpha$ -Anilinoisovaleriansäure, Schmp. 137—138°.



Ber. Procente: N 7.26.

Gef. » » 7.32.

Aus den vorstehenden quantitativen Versuchen 1—7 ergibt sich, was die Curven besonders deutlich im Vergleich mit den für Malonester<sup>4)</sup> und für Acetessigester<sup>5)</sup> ersehen lassen, dass das Anilin dem ersteren Ester näher steht, wie ja schon der symmetrische Bau beider Gebilde erwarten lässt. Aus den Versuchen 1 und 6 geht ferner hervor, dass das Gebilde I ( $\text{CH}_3$ ) für die Verkettung günstiger, als das Gebilde II ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) ist:

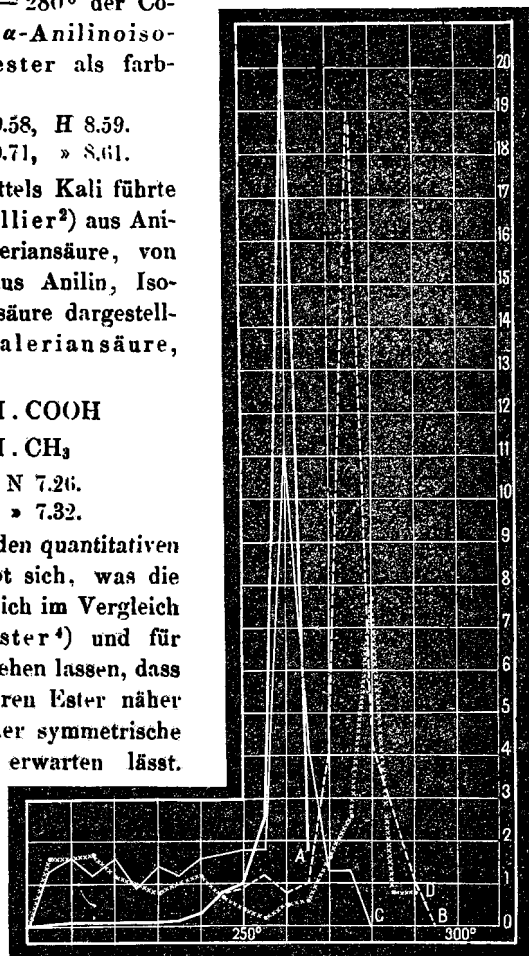


Fig. 2

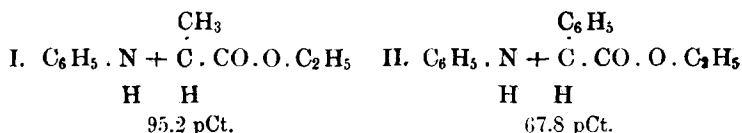
<sup>1)</sup> loc. cit. 25, 2324.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2340.

<sup>3)</sup> loc. cit. 984.

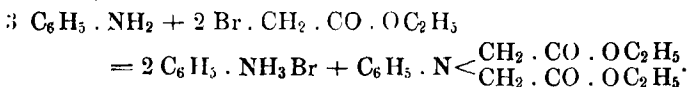
<sup>4)</sup> Ann. chim. phys. [5] 21, 445.

<sup>5)</sup> loc. cit. 29, 983.



Die schon früher beobachtete und hier aufs Neue zu Tage getretene Analogie des Anilins mit dem Malonsäureester veranlasste mich, auch der Bildung von Disubstitutionsproducten meine Aufmerksamkeit zu schenken.

War die Analogie des Anilins mit dem Malonester eine vollständige, so musste neben der normalen Hauptumsetzung mit Bromessigsäureäthylester noch ein zweiter Process sich abspielen <sup>1)</sup>:



Dies ist in der That der Fall.

Aus 55.8 g Anilin und 50.1 g Bromessigsäureäthylester wurden nach achttündigem Erhitzen auf 165—170° aus dem ätherischen Filtrat des Anilimbromhydrats ein schweres, gelbes, dickflüssiges Oel gewonnen, dessen Menge 75.45 g betrug. Bei der Destillation unter 20 mm ergab sich ein Rückstand (4.65 g) und ein Dampfverlust von 8.78 g. Die einzelnen Fractionen zeigten folgendes Bild:

I. —130°: 0.65 g	VII. 180—200°: 7.08 g
II. 130—140°: 0.90 »	VIII. 200—220°: 6.70 »
III. 140—150°: 1.99 »	IX. 220—240°: 6.15 <sup>1)</sup> »
IV. 150—160°: 3.97 »	X. 240—260°: 4.75 »
V. 160—170°: 8.85 »	XI. 260—265°: 10.53 »
VI. 170—180°: 10.45 »	

Aus den in den Fractionen III, IV und V fest gewordenen Antheilen liess sich leicht der Anilinoessigsäureäthylester, Schmp. 56—58°, isoliren. Auch die XI. Fraction wurde sofort fest, während VI, VII und VIII ölig blieben. In ihnen sollte der zweibasische Ester enthalten sein. Dieser wurde als weingelbes Oel bei der Rectification unter 15 mm mit dem Siedeintervall 195—200° isolirt.



Analyse: Ber. Procente: C 63.39, H 7.17.

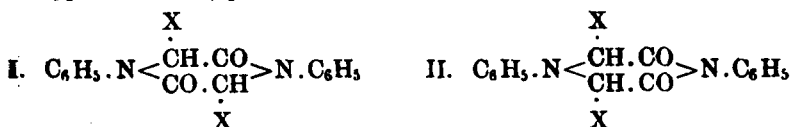
Gef. » » 63.24, » 7.40.

Die Menge dieses Esters war jedoch eine relativ geringe. Genau bestimmen liess sich dieselbe nicht, da die Vor- und Nachfractionen noch andere festwerdende Ester enthielten:

180—185°: 0.78 g	190—195°: 1.55 g	200—205°: 1.48 g.
185—190°: 1.44 »	195—200°: 2.14 »	205—210°: 0.45 g.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 966.

Dieser Befund ist insofern von grosser Bedeutung, als er zeigt, dass die Tendenz der  $\text{NH}_2$ -Gruppe zwei Fettsäurereste für Wasserstoff einzutauschen, schon bei der Essigsäure weit geringer ist, als die analoge Tendenz der  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CNa}_2$ -Gruppe der Malon- und Acetessig-Ester. Es wird dadurch auch geradezu sicher, dass die interessanten, von O. Nastvogel<sup>1)</sup> aufgefundenen Isomerieen in der Gruppe der Diacipiperazine:



nicht im Sinne der in diesen Formeln veranschaulichten Structur-isomerie gedeutet werden dürfen, sondern dass es sich in diesen Fällen — die Zahl der Isomeren ist grösser, als die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome veranlassen können — um eine Erscheinung des asymmetrischen Stickstoffs oder um Configurationen des Piperazinringes im Sinne der früher von mir<sup>2)</sup> discutirten Gleichgewichtslagen handelt.

Bei einem Theil der ausgeführten Versuche haben mich die HHrn. Dr. H. Guntrum und F. Blumfeld auf's Beste unterstützt.

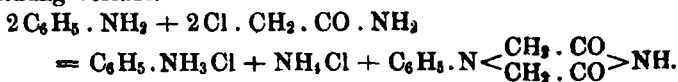
#### 414. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

##### XV. Das Anilin und die Bromfettsäureamide.

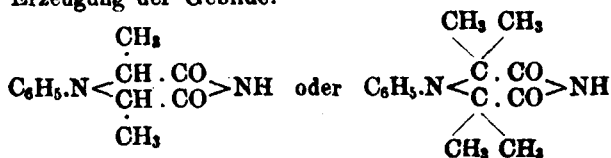
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 11. October.)

Ich habe früher<sup>3)</sup> mitgetheilt, dass unter bestimmten Bedingungen die Reaction zwischen Anilin und Chloracetamid im Sinne folgender Gleichung verläuft:



Es war nach der dynamischen Hypothese zu erwarten, dass die analoge Erzeugung der Gebilde:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2009—2025.

<sup>2)</sup> l. c. 23, 1974.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 1809.