

In folgender Tabelle gebe ich schliesslich noch eine Zusammenstellung der Siedepunkte und specifischen Gewichte der von mir untersuchten Körper.

	Siedepunkt	Specifisches Gewicht		
		15°	30°	35°
Oenanthol . . . . .	153—154°	0.8231	0.8128	0.8099
$C_{14}H_{26}O = \begin{cases} C_{13}H_{25} \\ COH \end{cases}$ . . . . .	277—279°	0.8494	0.8416	0.8392
$C_{13}H_{27}COH$ . . . . .	266—268° (Schmp. 29.5°)	—	0.8274	0.8258
$C_{13}H_{25}CH_2OH$ . . . . .	280—283°	0.8520	0.8444	0.8418
$C_{13}H_{27}CH_2OH$ . . . . .	270—275°	0.8368	0.8301	0.8279
$C_{13}H_{25}CH_2OC_2H_5O$ . . . . .	285—290°	0.8680	0.8597	0.8568
$C_{13}H_{27}CH_2OC_2H_5O$ . . . . .	275—280°	0.8559	0.8476	0.8448
$C_{13}H_{25}COOH$ . . . . .	275—285° (bei 250 ccm)	—	—	—
$C_{13}H_{27}COOH$ . . . . .	300—310°	—	—	—
$C_{21}H_{40}O$ . . . . .	310—315° (bei 300 ccm)	0.8744	0.8665	0.8637
$C_{29}H_{50}O$ . . . . .	330—340° (bei 200 ccm)	0.8831	0.8751	0.8723
$C_{28}H_{54}O_3$ . . . . .	330—340° (bei 200 ccm)	—	—	—
$C_{21}H_{44}O_2$ . . . . .	297—300°	—	—	—

Ausführlichere Details über die Condensation und Polymerisation des Oenanthols befinden sich im Journal of the Chemical Society London, February 1883.

### 208. C. A. Bischoff: Ueber die Einwirkung von halogensubstituirten Fettsäureestern auf Anilin.

[Aus dem Universitätslaboratorium in Würzburg.]

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 27. April.)

Im 5. Hefte dieser Berichte finden sich einige Bemerkungen, die mich zu der nachfolgenden vorläufigen Mittheilung veranlassen. Einmal<sup>1)</sup> spricht Hr. Otto Fischer die Absicht aus, die Synthese des

<sup>1)</sup> l. c. 712.

Indols vom Glycol aus zu versuchen und dann möchte sich Hr. Curtius<sup>1)</sup> das Studium der Glycocolläther und ihrer Substitutionsprodukte vorbehalten.

Ich erlaube mir kurz zu skizziren, in welcher Richtung im hiesigen Laboratorium Versuche angestellt sind, welche möglicherweise das Arbeitsgebiet genannter Herren streifen könnten.

Die Einwirkung des Monochloressigesters, des  $\alpha$ -Brompropionsäureesters und des  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -hydroxypropionsäureesters auf Anilin verläuft unter gewissen Bedingungen anders als dies seither, namentlich für den erstgenannten Körper, durch die Untersuchungen von P. Meyer<sup>2)</sup> bekannt geworden war. Erhitzt man nämlich die Mischung von 1 Molekül Anilin und 1 Molekül Chloressigester langsam am Rückflusskühler bis über den Siedepunkt des salzsauren Anilins, so lösen sich zuerst die in der Kälte entstandenen Krystalle des Phenylglycinaethylesters auf, später geräth die Masse in's Sieden; destillirt man ab, so geht unangegriffener Chloressigester, schliesslich neben Strömen von Salzsäure und etwas Wasser, salzsaures Anilin über und das zurückbleibende röthlich gefärbte Oel erstarrt beim Erkalten zu einem spröden Glase, welches sich leicht pulvern lässt und dann einen hellgelb gefärbten, sehr luftbeständigen Körper darstellt.

Bei der Einwirkung von Brompropionsäureester verläuft die Reaktion ganz analog. Bei dem  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -hydroxypropionsäureester muss die Temperatur in etwas anderen Grenzen gehalten werden. Hr. Möckel, welcher schon seit vorigem Semester die letztere Reaktion studirte, wird darüber an anderer Stelle ausführlich berichten.

Was nun die Eigenschaften der Körper betrifft, so lassen dieselben kaum einen Zweifel, dass eine Kohlenstoffsynthese bei der Reaktion stattgefunden hat.

Der aus Monochloressigester und Anilin gebildete Körper hat die Zusammensetzung  $C_8H_9NO$  (gef. C 71.1, ber. 71.1, H. 6.2, ber. 6.6, N 10.5 und 10.3, ber. 10.4). Ich nenne ihn vorläufig Dihydrooxindol, ohne damit seinen Zusammenhang mit dem Oxindol behaupten zu wollen, zumal wahrscheinlich die Formel meines Condensationsproduktes verdoppelt werden muss.

Der genannte Körper ist leicht löslich in Aceton und heissem Alkohol. Er scheidet sich stets amorph ab. Von verdünnter wässriger Salzsäure und wässrigem Alkali wird er auch beim Erhitzen nicht angegriffen. Er erweicht zwischen  $67^0$  und  $70^0$  zu einem röthlichen Oel, welches bis über  $200^0$  beständig ist; nach dem Erkalten erstarrt dasselbe in genau derselben Weise wie bei der Darstellung.

<sup>1)</sup> l. c. 757.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1157; X 1967.

Oberhalb 360° destillirt ein hellgelb gefärbtes Oel, ohne dass das Auftreten von gefärbten Dämpfen auf eine tiefere Zersetzung schliessen liesse. Im Destillat scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle ab. Dieselben sind noch leichter zu erhalten, wenn man den Körper im Vacuum distillirt. Diese Krystalle sind in Aceton leicht, in heissem Alkohol nicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 252° und 253°. Es wäre nicht unmöglich, dass der von P. Meyer vor 6 Jahren beschriebene Anhydrokörper, welcher durch Erhitzen des Phenyllycocols auf 150° entsteht, mit diesem Destillationsprodukt identisch wäre.<sup>1)</sup>

In concentrirter Schwefelsäure ist das Dihydrooxindol löslich. Beim Eingiessen in kaltes Wasser scheiden sich farblose Flocken aus, welche nach dem Auswaschen und Trocknen bei 120° schmelzen. Zwischen 175° und 180° tritt unter Gasentwicklung totale Zersetzung ein. Der Körper enthält keinen Schwefel.

Concentrirte Salzsäure löst das Condensationsprodukt auf, beim Verdunsten der Lösung hinterbleiben keine Krystalle. Beim Kochen des Rückstandes mit Salzsäure erstarrt derselbe zu einem gelblichen Kochen, der sich gut pulvern lässt und nach dem Trocknen denselben Schmelzpunkt und dieselbe Zersetzungstemperatur zeigt, wie der durch concentrirte Schwefelsäure erhaltene Körper.

In concentrirter Salpetersäure ist das Dihydrooxindol ohne Gasentwicklung mit röthlicher Farbe löslich, beim Eingiessen in kaltes Wasser scheiden sich Flocken ab, die nach dem Trocknen schwach braungelb gefärbt sind und schon zwischen 100° bis 105° unter sofortigem Aufschäumen sich total zersetzen.

Alkoholische Kalilösung verändert den Körper anscheinend nicht, wenigstens zeigt die aus der Lösung durch Salzsäure abgeschiedene amorphe Substanz dasselbe Verhalten, wie die ursprüngliche Verbindung.

Acetylchlorid wirkt mit grosser Heftigkeit ein. Unter Erwärmung löst sich ein Theil darin auf, während ein harziger Körper ungelöst bleibt. Die Lösung gibt mit Natronlauge eine weisse amorphe Fällung, welche nach dem Abfiltriren an der Luft zu einem gelblichen Oel zerfliesst. Der ungelöste Theil ist auch in Alkohol und Aether unlöslich und zersetzt sich ohne zuvor zu schmelzen bei 180°. Dieser Körper ist amorph und farblos.

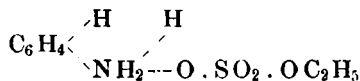
Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt ebenfalls ziemlich lebhaft. Nach zweistündigem Erhitzen auf 100°—110° im geschlossenen Rohr ist kein Druck vorhanden. Die saure wässrige Lösung gibt mit Alkali ein gelblich gefärbtes Oel, welches leicht von Aether aufge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1967.

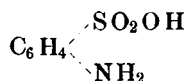
nommen wird und dessen intensiver Geruch sowohl an Pyridin- wie Chinolinderivate erinnert. Rauchende Salzsäure verwandelt dasselbe in eine blättrige Masse, welche an der Luft sehr beständig zu sein scheint und welche durch Umkrystallisiren aus warmem absoluten Alkohol in schönen sternförmig gruppirten Prismen erhalten werden kann. Die alkoholische Lösung dieses Chlorwasserstoffsalzes wird durch Wasser zersetzt, indem sich eine milchige Trübung abscheidet, welche sich zu amorphen Flocken sammeln lässt.

Die Einwirkung anderer Reagentien, wie des Natriumamalgams, des Chromsäureoxydationsgemisches scheint ebenfalls fassbare Produkte zu liefern.

Ich verspare mir die Formulirung, sowie die Mittheilung der analytischen Daten bis zu einem gewissen Abschluss der ganzen Untersuchungsgruppe und will nur noch kurz andeuten, dass sowohl bei der beschriebenen Darstellungsweise, als auch zur Gewinnung des aus dem Chlorhydroxypropionsäureesters entstehendem Condensationsproduktes Temperaturen angewendet werden müssen, die zwischen jenen liegen, welche Limpricht<sup>1)</sup> für die Umsetzung der Aetherschwefelsäure mit Anilin angibt und jenen, die in der Technik zur Darstellung gewisser Substitutionsprodukte des Anilins angewendet werden, worüber mir zur Zeit nicht das Recht zusteht, Mittheilung zu machen. Den hier in Betracht kommenden Reaktionen liegt insofern ein ähnlicher Bildungsprocess zu Grunde, als ein bei gewöhnlicher Temperatur an das Stickstoffatom unmittelbar oder durch Vermittlung von Sauerstoff sich anlagernder Rest, bei höheren Temperaturen unter Elimination eines Benzolwasserstoffatoms in den Kern eintritt.



liefert



und zwar die Paraverbindung, während es für die bei meinen Reaktionen in Betracht kommende Anlagerung von Kohlenstoffatomen, nach den durch die »Chinolinsynthesen aus Glycerin erkannten Substitutionsregelmässigkeiten voraussichtlich die Orthostellung sein wird, in welche der vom Stickstoffatom abgetrennte Essigesterrest eintritt. Da hierbei Wasser und Alkohol abgespalten werden, so wäre es nicht undenkbar, dass statt des ursprünglich von mir erwarteten Oxindols ein Reduktionsprodukt, eventuell unter Zusammentritt zweier Moleküle

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 177, 80.

entsteht. Die mögliche Identificirung der erhaltenen und noch darzustellenden Derivate mit den schon bekannten aus der Indigogruppe durchzuführen, bedarf es Material und Zeit und um diese beiden gewinnen zu können, habe ich mir erlaubt, diese vorläufige Mittheilung zu machen.

Würzburg, 24. April.

**209. C. A. Bischoff: II. Synthesen von Ketonensäuren der aromatischen und mehrbasischen Säuren der Fettreihe.**

[Vorläufige Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium in Würzburg.]

(Eingegangen am 27. April.)

Die Synthese von Ketonensäuren aus dem Malonsäureester lag bei den vielen Analogieen, welche derselbe mit dem Acetessigester zeigt, so nahe, dass ich dieselbe nicht begonnen hätte zu studiren, wenn nicht die Hoffnung, über die Verbindungen des Indigo's, des Chinolins und der in der vorigen Mittheilung angedeuteten Körpergruppe interessanter Anschlüsse zu erhalten, dazu gekommen wäre.

Nachdem mir die HHrn. Professoren Dr. Baeyer und Emil Fischer schon im vorigen Herbst die Bearbeitung des beschriebenen Gebietes auf mein Ansuchen in dankenswerthester Weise überlassen hatten, will ich kurz im Folgenden skizziren, in welcher Richtung zur Zeit Versuche im Gange sind. Es wurde zunächst die Einwirkung des Benzoylchlorids auf den Natriummalonsäureester studirt und dabei keine besonders interessanten Beobachtungen gemacht. Die Reaktion findet analog jener beim Acetessigester statt; der Benzoylmalonsäureester lässt sich weder an der Luft noch im Vacuum destilliren; das Hauptprodukt der Verseifung ist Benzoësäure. Eine eigenthümliche Kaliverbindung, welche als feste körnige Krystallmasse erhalten wurde, wenn man 50 g Ester (d. h. der bei 60 mm Druck bei 215° zurückgebliebene Antheil, welcher 80 pCt. der theoretischen Menge betrug) in eine Lösung von 30 g Aetzkali in 10 g Wasser eingoss, wird zur Zeit untersucht.

Dass auch hier der leichte Zerfall der Verbindung  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot (COO C_2H_5)_2$  der durch die Anlagerung dreier Carbonylgruppen instabil gewordenen Methingruppe zuzuschreiben ist, geht daraus hervor, dass durch Einführung von Methylen das Molekül viel beständiger wird.

Letztere wurde erreicht durch die Reaktion zwischen Acetophenonbromid und Natriummalonsäureester. Der  $\beta$ -Benzoylisobernsteinsäureester ist zwar auch ein kaum destillirbares zur Verharzung neigendes Oel, aber durch Verseifung in alkalischer