

**228. C. A. Bischoff: Ueber die Zersetzung von Aniliden  
bei höherer Temperatur.**

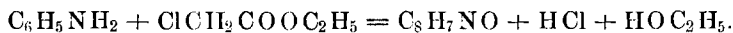
[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des baltischen  
Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 24. März.)

Im XVI. Bande dieser Berichte habe ich auf S. 1040 einen neuen Körper beschrieben, welcher durch Einwirkung von Anilin auf Monochloressigester entstand, und dem ich auf Grund der damals erhaltenen Analysenresultate die Formel  $C_8H_7NO$  gegeben habe. Weitere Versuche, welche ich bald darauf theilweise im XIX. Bericht der chemischen Gesellschaft zu Würzburg S. 24 veröffentlichte, führten dann dazu, für das genannte Condensationsproduct die Formel  $C_8H_7NO$  als einfachsten Ausdruck anzunehmen. Die Bildung der Substanz entsprach genau der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + ClCH_2COOC_2H_5 = C_8H_7NO + H_2O + Cl_2H_5Cl$$

beziehungsweise



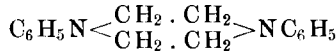
Ich beschrieb ferner die Entstehung desselben Körpers aus Monochloressigsäure und Anilin unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel.

Weiter erhielt ich eine Substanz von der Formel  $C_{16}H_{16}N_2O_3$ , deren Bildung aus dem Condensationsproduct durch Aufnahme von Wasser beobachtet wurde. Es legte dies schon damals die Vermuthung nahe, dass die Formel  $C_8H_7NO$  zu  $C_{16}H_{14}N_2O_2$  verdoppelt werden müsse. Doch war es mir zunächst nicht gelungen, die Constitution der betreffenden Verbindungen aufzuklären. Im vorigen Jahre habe ich die hierauf bezüglichen Arbeiten wieder aufgenommen und sehe mich jetzt schon zu einer vorläufigen Mittheilung der Ergebnisse veranlasst, da die Bearbeitung des betreffenden Gebietes möglicherweise auch von anderer Seite in Angriff genommen wird. Im letzten Hefte dieser Berichte ist in einem Referat S. 137 eine Säure  $C_{16}H_{16}N_2O_3$  beschrieben, welche Hr. O. Rebuffat dargestellt hat und die höchst wahrscheinlich identisch ist mit dem von mir damals erhaltenen Körper gleicher Zusammensetzung.

Früher waren auch von anderer Seite ähnliche Reactionen mitgetheilt worden, doch habe ich mich brieflich mit den HH. Tiemann, Wolff und Anschütz, welche in liebenswürdigster Weise eine Collision der Arbeitsgebiete vermieden haben, verständigt.

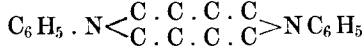
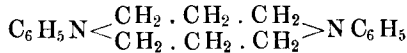
Nach dem gegenwärtigen Stand der Untersuchung scheint es mir keinem Zweifel mehr zu unterliegen, dass alle bis jetzt von mir und meinen Schülern dargestellten, in ihren Eigenschaften sehr grosse

Aehnlichkeit zeigenden Substanzen abzuleiten sind von einem Diphenylpiperazin<sup>1)</sup>, beziehungsweise dessen Homologen:



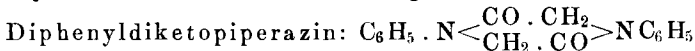
Diese Stammsubstanz selbst ist schon seit langer Zeit bekannt und von A. W. Hofmann dargestellt<sup>2)</sup> und unter dem Namen Diäthylendiphenyldiamin in die Lehrbücher übergegangen.

Ich hatte mir nun die Aufgabe gestellt, insbesondere die sauerstoffhaltigen Abkömmlinge dieser Verbindungen zu studiren. Dabei hat es sich gezeigt, dass solche auch von Ringen der folgenden Typen existiren:



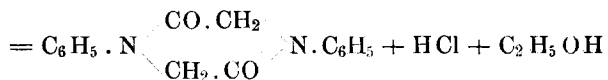
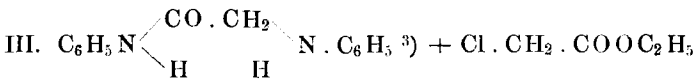
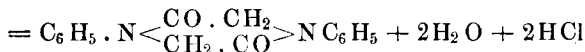
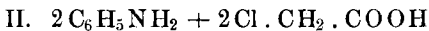
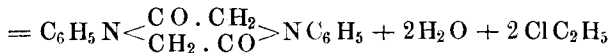
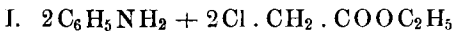
von denen ich im folgenden einige beschreiben will, die ausführlicheren Mittheilungen mir für später vorbehaltend.

I. Mein Assistent, Hr. Hausdörfer, hat die im Eingang beschriebenen Reactionen mit Monochloressigsäure und deren Aethylester wiederholt und dabei folgende Substanzen erhalten:



	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	I.	II.	III.
$\text{C}_{16}$	72.2	72.56	72.45	72.55 pCt.
$\text{H}_{14}$	5.3	5.71	5.72	5.42 »
$\text{N}_2$	10.5	10.83	10.74	—

Dieser Körper entsteht nach folgenden Gleichungen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 275 und 431.

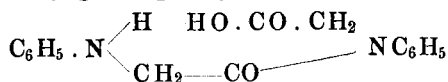
<sup>2)</sup> Jahresbericht 1859, 388.

<sup>3)</sup> Aus 3 Molekülen Anilin und 1 Molekül Chloressigester dargestellt. Schmelzpunkt 111.5°.

Die Analysen sind mit Präparaten dieser drei Darstellungsmethoden ausgeführt worden.

Neben dieser Substanz bilden sich, wenn die in Gleichung II angegebenen Körper aufeinander wirken, noch zwei weitere Producte:

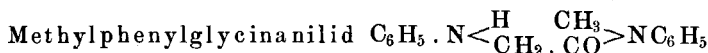
Phenylglycinphenylamidoessigsäure



	Berechnet	Gefunden			
	für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$	I.	II.	III.	IV.
$\text{C}_{16}$	67.6	67.5	67.6	67.5	67.9 pCt.
$\text{H}_{16}$	5.6	6.1	6.0	5.6	5.7 »
$\text{N}_2$	9.9	9.7	9.4	10.0	— »

Dieselbe Substanz entsteht auch beim Kochen von Diphenyldiketopiperazin mit starken Säuren und mit Laugen.

Als Product der Abspaltung von Kohlensäure aus der genannten Säure ist anzusehen das ebenfalls aus dem Condensationsproducte isolirte

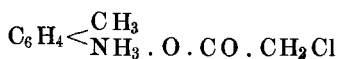


	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$	I.	II.	III.
$\text{C}_{15}$	75.0	74.9	74.7	75.02 pCt.
$\text{H}_{16}$	6.7	6.3	6.4	6.5 »
$\text{N}_2$	11.7	11.7	11.7	11.9 »

Die specielle Darstellung dieser Substanzen, sowie deren Eigenschaften und Verhalten gegen Reagentien wird Hr. Hausdörfer demnächst in seiner Dissertation veröffentlichen.

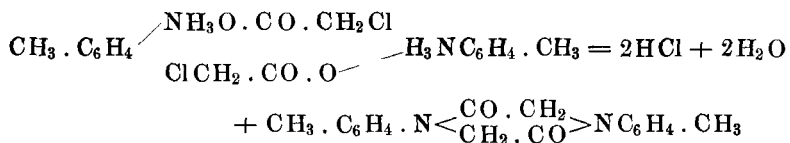
II. Ferner hat in meinem Laboratorium Hr. Suchin die analogen Umsetzungen beim Paratoluidin studirt und bis jetzt folgende Producte isolirt.

1. Monochloressigsäures Paratoluidin, farblose in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle mit dem Schmelzpunkt  $97.5^\circ$ :



	Berechnet	Gefunden
Cl	17.6	17.5 pCt.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur tritt Zersetzung nach folgender Gleichung ein:



Dieses Paraditolyldiketopiperazin entsteht auch direct aus Paratoluidin und Monochloressigester.

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	I.	II.	III.
$\text{C}_{18}$	73.5	73.9	—	— pCt.
$\text{H}_{18}$	6.1	6.6	—	»
$\text{N}_2$	9.5	9.3	9.7	9.8 »

Ferner entsteht derselbe Körper aus Monochloressigester und dem aus heissem Alkohol in blättrigen Krystallen sich abscheidenden Paratolyglycintoluid vom Schmelzpunkt 134°:



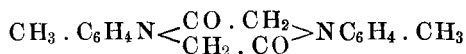
	Berechnet	Gefunden
N	10.9	11.0 pCt.

III. Hr. Reisser hat die Umsetzungen mit Orthotoluidin untersucht und dabei die nach dem Mitgetheilten ohne weiteres verständlichen Verbindungen dargestellt:

1. Monochloressigsäures Orthotoluidin. Schmp. 95°, leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, schwerer in Aether.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Cl}$	Gefunden
Cl	17.6	18.1 pCt.

2. o-Ditolyldiketopiperazin aus Toluidin und Monochloressigsäure, sowie aus Aethylester:



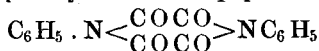
	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
$\text{C}_{18}$	73.5	73.64 pCt.
$\text{H}_{18}$	6.12	5.96 »

IV. Hr. Friedland studirt zur Zeit die anscheinend ganz analog verlaufenden Umsetzungen mit  $\alpha$ -Naphthylamin, während ich selbst das nahezu gleiche Verhalten des  $\alpha$ -Brompropionsäureesters und

des  $\alpha$ -Bromnormalbuttersäureesters gegen Anilin in Angriff genommen habe.

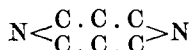
V. Die Entstehung sauerstoffreicherer Diphenylpiperazine scheint nicht mit gleicher Leichtigkeit zu erreichen. Darauf bezügliche Versuche hat schon im vorigen Jahre im I. Leipziger Universitätslaboratorium Hr. Müller auf meine Veranlassung unternommen, ohne dass es ihm möglich gewesen wäre, von Oxalsäurederivaten ausgehend, unter vielfach abgeänderten Versuchsbedingungen das erwartete

Diphenyltetraketopiperazin



zu erhalten. Ueber den abweichenden Verlauf der Reactionen, welcher seine Erklärung in der Anhäufung der negativen Gruppen und dem leichteren Zerfall der Oxalsäure und des verwendeten Chloroxalsäureisoamylesters findet, wird derselbe wohl demnächst in seiner Dissertation Mittheilung machen.

Um zu den oben skizzirten 8gliedrigen Ringen vom Typus

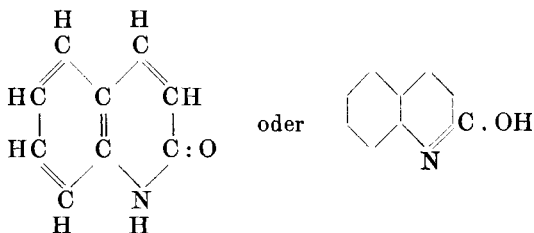


zu gelangen, haben sich bis jetzt als geeignet erwiesen die Einwirkung von  $\beta$ -Chlormilchsäureester und von Malonsäureester auf Anilin. Doch verlaufen hier die Prozesse nicht ganz so einfach, auch sind die Eigenschaften der erhaltenen Substanzen derart, dass ein analysenreiner Zustand etwas schwierig zu erreichen ist. Das Verhalten der betreffenden Körper lässt mir aber schon zur Zeit keinen Zweifel, dass sie in dieselbe Klasse einzureihen sind.

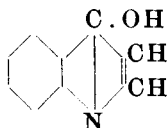
VI. Die Einwirkung von  $\beta$ -Chlormilchsäureester



auf Anilin hat auf meine Veranlassung schon im Jahre 1883 Hr. Möckel im Würzburger Universitätslaboratorium studirt und darüber in seiner Doctordissertation, sowie in dem XIX. Bericht der chemischen Gesellschaft zu Würzburg, S. 38 berichtet. Schon damals hatte sich aus den Umsetzungen des erhaltenen normalen Condensationsproductes, welchem man zuerst die Formel  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$  geben musste, die Gewissheit ergeben, dass letztere nicht folgendermaassen aufzulösen sei:



Nach den neueren Untersuchungen<sup>1)</sup> scheint auch die Formel



ausgeschlossen. Nach dem gegenwärtigen Stand meiner Kenntnisse über diese Körperklasse erscheint als der richtige Ausdruck für die zu verdoppelnde Formel das Constitutionsbild:

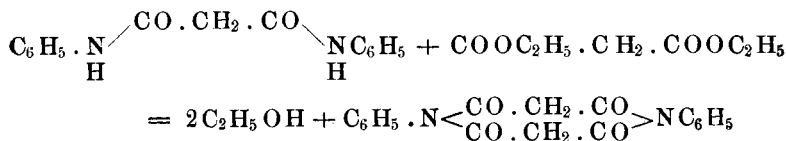


welches auch die von Hrn. Möckel durchgeführte Reduction mittelst Jodwasserstoff erklärt, bei welcher 8 Wasserstoffatome aufgenommen wurden.

VII. Die Reactionen, welche zwischen Anilin und Malonsäureester verlaufen, sind schon Gegenstand so zahlreicher Untersuchungen<sup>2)</sup> gewesen, dass es kaum erwartet werden konnte, aus den beiden Substanzen einen noch nicht bekannten Körper darzustellen. Doch erwähnten L. Rügheimer und R. Hoffmann<sup>3)</sup>, dass Malonanilidsäureäther bei höherer Temperatur einen Körper vom Schmelzpunkt 208—210° liefert. Die geringe Menge gestattete indess den genannten Chemikern nicht, die Zusammensetzung festzustellen. Ich versuchte nun auf zwei Wegen zu dem erwarteten Condensationsproduct zu gelangen:

1. Durch Erhitzen von 32 g Malonsäureester mit 18.6 g Anilin.

Dabei trat Alkohol aus und nach halbstündigem Erhitzen bis 200° bestand die Reaktionsmasse aus Malonyldianilid (Schmelzpunkt 223°) und unzersetztem Malonsäureester. Erhitzte ich das Gemisch weiter zwischen 210 bis 220°, so siedete kein Malonsäureester mehr, sondern das Destillat bestand fast ausschliesslich aus Alkohol, dessen Abspaltung folgendermaassen gedeutet wurde:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3105.

<sup>2)</sup> Freund, diese Berichte XVII, 134.

vgl. Rügheimer, diese Berichte XVIII, 2975; XXI, 299.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 740.

2. Wurde reines Malonyldianilid (1 Mol.) mit Malonsäureester (1 Mol.) auf die angegebene Temperatur erhitzt, so war auch das Abdestilliren reichlicher Alkoholmengen zu bemerken.

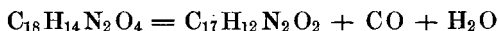
Der Rückstand ähnelte ganz den oben beschriebenen Condensationsproducten, doch war die Isolirung einer Substanz, deren Analyse genau zu der vorstehenden Formel stimmte, bis jetzt sehr schwierig. Indess deutete der Verlauf der Reaction, sowie das Analysenresultat darauf hin, dass die Darstellung eines Körpers von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{14}N_2O_4$  möglich ist.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_4$	Erhalten in verschiedenen Präparaten						Berechnet für das Ausgangsmaterial $C_{15}H_{14}N_2O_2$
$C_{18}$ 67.1	68.98	69.33	70.39	70.63	70.64		70.8
$H_{14}$ 4.3	4.46	4.60	5.01	4.85	4.65		5.5
$N_2$ 8.7	—	8.85	10.05	—	—		11.0

Es gelang mir leicht nachzuweisen, dass ein Theil des Malonsäureesters statt im gewünschten Sinne in Reaction zu treten, in Kohlensäure und Essigäther zerfiel. Da die Trennung des Condensationsproductes von unzersetztem Malonyldianilid Schwierigkeiten bot, so versuchte ich die Umsetzung durch Steigerung der Temperatur zu vollenden. Dabei war indess zwischen 225—260° eine regelmässige Gasentwicklung zu bemerken. Das Gas erwies sich nach dem Waschen mit Natronlauge als Kohlenoxyd. Ferner war bei höherer Temperatur auch eine Wasserabspaltung zu beobachten. Damit stimmt überein die Zusammensetzung eines Condensationsproductes, welches ebenfalls als ein Spaltungsproduct des erwarteten anzusehen sein wird:

Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_4$		Erhalten	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_2$	
$C_{18}$	66.9	72.78	$C_{17}$	73.9
$H_{14}$	4.4	4.2	$H_{12}$	4.4
$N_2$	8.7	9.8	$N_2$	10.1

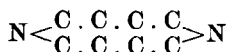
Die Spaltung scheint danach im Sinne der Gleichung:



sich vollzogen zu haben.

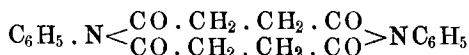
Ein solcher Austritt von Kohlenoxyd wurde auch bei anderen der oben beschriebenen Condensationsvorgänge beobachtet und soll ebenfalls weiter verfolgt werden.

VIII. Die weitere Ausdehnung der beschriebenen Reactionen auf Ringe mit 10 Gliedern vom Typus



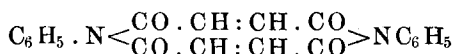
führte mich zunächst darauf, zu untersuchen, ob sich der Bernstein-

saureester etwa dem Malonsäureester analog verhielte und die Synthese der Verbindung



ermögliche. Unter den bis jetzt eingehaltenen Versuchsbedingungen reagirt Bernsteinsäureester indess nicht mit Anilin. Da hieran offenbar der Zuwachs der  $\text{CH}_2$ -Gruppe schuld war, so liess sich erwarten, dass Sauerstoffsubstitutionsproducte, wegen des die Verbindung mit der Base Anilin günstigeren negativeren Charakters, wieder zu einem den oben beschriebenen ähnlichen Condensationsproducte führen würden. Dies ist in der That der Fall. Nur findet gleichzeitig eine Wasserabspaltung statt.

Durch Erhitzen von 18.6 g Anilin und 27 g Aepfelsäure entstand glatt unter Wasseraustritt der Körper:

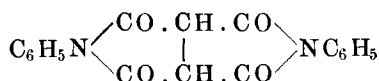


Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$		Gefunden
$\text{C}_{20}$	69.4	69.5 pCt.
$\text{H}_{14}$	4.1	4.4 »
$\text{N}_2$	8.1	8.1 »

Das weitere Studium dieses vorläufig schwer zu benennenden Productes, welches Hr. Anschütz in freundlichster Weise von seinem interessanten Untersuchungsgebiet der Anilide der Fumar- und Maleinsäure ausschliessen wird, muss zunächst ergeben, welche der beiden zuletztgenannten Säuren die Anilinreste verketten.

IX. Auch die gewöhnliche Weinsäure kann zu ähnlichen Reactionen benutzt werden, wie ich mich überzeugt habe. Die Aufklärung der Prozesse ist indess wegen der gleichzeitig eintretenden Abspaltung von Wasser und Kohlensäure noch nicht so weit fortgeschritten, dass ich schon jetzt darüber berichten möchte. Hr. Meissner hat die darauf bezüglichen Versuche in meinem Laboratorium fortzusetzen übernommen.

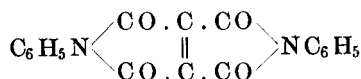
X. Endlich habe ich auch begonnen mit der Ueberführung der Ester vierbasischer Säuren in die betreffenden Anilinderivate. Während der Acetylentetracarbonsäureester nicht ganz glatt zu der erwarteten Verbindung



führt, da, wie Hr. Müller in Leipzig nachgewiesen hat, Abspaltung einer Carboxylgruppe eintritt, lässt die Ausbeute aus dem durch Ver-

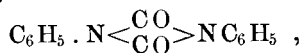


wendung des Dicarbintetracarbonsäureesters gewonnenen Producte

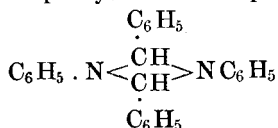


nichts zu wünschen übrig.

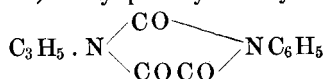
Demnächst sollen noch die viergliedrigen Ringe mit 2 Stickstoffatomen, von welchen ja schon früher A. W. Hofmann <sup>1)</sup> das Derivat



ferner Schiff <sup>2)</sup> das Tetraphenylsubstitutionsproduct



dargestellt hat, sowie die unsymmetrischen, von welchen ja auch schon manche z. B. Maly's <sup>3)</sup> Allylphenyloxalylharnstoff



bekannt sind, ergänzt werden.

Das Aussehen, die Löslichkeit und die Schmelzpunkte sowie die Benennung der im vorstehenden beschriebenen Körper verschiebe ich, um diese vorläufige Mittheilung nicht über Gebühr auszudehnen, bis zur nächsten Publication. Nur das eine möchte ich als allgemeines Characteristicum schon hervorheben, dass fast alle Substanzen fest und amorph sind, oder nur undeutlich krystallisiren und meist erst nach oft wiederholter Reinigung die ihnen anfangs eigene gelbe Farbe verlieren. Auch die Bestimmung der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte führt in der Mehrzahl der Fälle nicht zu einem scharf begrenzten Temperaturintervalle. Die meisten Derivate sintern vor dem Schmelzen zusammen, bräunen sich und liefern dann ein zähflüssiges, röthliches Oel. Ausnahmslos sind die Präparate löslich in heissem Eisessig und werden aus der erkalteten Lösung durch viel Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat ausgeschieden. Die mehrmalige Wiederholung dieser Fällung mit darauffolgendem Filtriren und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure führte auch zur Isolirung der analysirten Substanzen aus den durchweg zuerst als rothe, durchsichtige glasartige Massen erscheinenden Rohcondensationsproducten.

Chemisches Laboratorium des Polytechnikums zu Riga,

den  $\frac{5.}{17.}$  März 1888.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 246.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. Spl. III, 354 und 140, 96.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für Chemie 1869, 262.