

Schwefelwasserstoffentwicklung entsteht der geschwefelte Harnstoff, dessen Vorläufer — das Sulfocarbaminat — hier so wenig festzuhalten gelingt wie bei den übrigen aromatischen Basen.

Man kochte die alkoholische Lösung von 6 g Base mit 3.4 g Schwefelkohlenstoff bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung — d. h. einige Stunden — am Rückflusskühler und krystallisirte die beim Erkalten ausgeschiedenen, concentrisch gruppirten, seidglänzenden Nadeln, welche von Alkohol und Chloroform leicht, etwas schwieriger von Aether aufgenommen werden, so lange um, bis sie den constanten Schmelzpunkt  $170^{\circ}$  zeigten.

0.172 g (exsiccator trocken) gaben 13.4 ccm Stickstoff bei  $b = 703$  mm und  $t = 7^{\circ}$ .

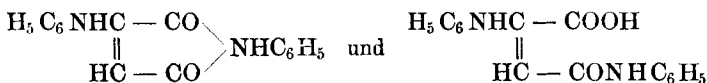
Ber. für $C_{21}H_{24}N_2S$	Gefunden
N 8.34	8.73 pCt.

### 324. Julius Gorodetzky und Carl Hell: Ueber Dianilidobbernsteinsäure.

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Einwirkung des Anilins auf Dibrombernsteinsäure ist schon vor zwei Jahren von A. Reissert und F. Tiemann<sup>1)</sup> untersucht worden.

Dieselben erhielten beim Kochen von Dibrombernsteinsäure mit Anilin zwei Producte, welche von der erwarteten Dianilidobbernsteinsäure durch einen Mindergehalt von 1 resp. 2 Molekülen Wasser unterschieden waren und welche sich nach einer späteren Mittheilung von Reissert<sup>2)</sup> identisch mit den von Michael<sup>3)</sup> kurz vorher durch Einwirkung des Anilins auf die Brommalein- und Chlorfumarsäure erhaltenen Producte



d. h. dem Anilid bzw. der Anilsäure der Anilidomaleinsäure erwiesen. Durch Behandeln mit Kalilauge wird daraus nach den neuesten Mit-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 626.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1644.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 1377.

theilungen von Reissert<sup>1)</sup> zum Theil die freie Anilidomaleinsäure abgeschieden, zum Theil findet Abspaltung von Kohlensäure statt, wobei die  $\beta$ -Anilidoacrylsäure als ein bei 194° schmelzendes sandiges Pulver sich abscheidet.

Ganz anders verläuft dagegen die Einwirkung des Anilins, wenn man nicht die freie Dibrombernsteinsäure, sondern deren Aethylester anwendet.

Die Darstellung der Dibrombernsteinsäure und ihres Aethylesters haben wir schon in einer vorhergehenden Mittheilung<sup>2)</sup> besprochen.

Erhitzt man den so erhaltenen reinen Dibrombernsteinsäureester mit der berechneten Menge Anilin (4 Moleküle) im Wasserbade, so scheidet sich schon nach Verlauf weniger Minuten eine reichliche Krystallmasse aus, die vorzugsweise aus bromwasserstoffsäurem Anilin besteht, und die sich beim längerem Erhitzen vermehrt, indem sich dem Anilinsalze ein in Wasser unlösliches Product beigesellt.

Nach dem Erkalten wird die Masse mit Aether versetzt, wodurch noch eine weitere Abscheidung von Krystallen stattfindet, und nun das Ganze auf ein Saugfilter gebracht und die gelbliche Krystallmasse mit Aether vollständig ausgewaschen.

Aus dem Filtrate lassen sich nach dem Abdestilliren des Aethers durch weiteres Erhitzen im Wasserbade neue krystallinische Abscheidungen erhalten, die jedoch nicht mehr weiss, sondern gelblich gefärbt sind, was durch eine dem weissen Körper beigemengte intensiv gelb gefärbte Verbindung, die wir noch nicht in reinem Zustande erhalten konnten, veranlasst wird. Ausserdem bleibt in den letzten Mutterlaugen, nach der Entfernung des überschüssigen Anilins mit Salzsäure, eine reichliche Menge einer halbfesten, braunrothen Masse zurück, aus welcher durch Behandeln mit Alkohol noch eine kleine Menge des gelben Productes erhalten werden kann, während der Rest im Zustande eines zähen Harzes verbleibt.

Die ersten Ausscheidungen der Krystalle werden zur Entfernung des Anilinsalzes mit schwach salzsaurem Wasser digerirt, und der ungelöst bleibende Theil aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Dabei scheidet sich die Verbindung in feinen Nadeln aus, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren bei der Analyse die Zusammensetzung des bis jetzt nicht bekannten Dianilidobernsteinsäureäthylesters ergaben.

- I. 0.2402 g Substanz gaben 0.5945 g Kohlensäure und 0.1671 g Wasser.
- II. 0.1803 g Substanz gaben 0.4470 g Kohlensäure und 0.1120 g Wasser.
- III. 0.4238 g gaben 30.6 ccm Stickstoff bei 18° und 739 mm Baryum.

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

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1729.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C <sub>20</sub>	240	67.41	67.48	67.65	— pCt.
H <sub>24</sub>	24	6.74	7.74	6.88	— »
N <sub>2</sub>	28	7.87	—	—	8.26 »
O <sub>4</sub>	64	17.98	—	—	— »
	300	100.00			

Der Dianilidobernsteinsäureäthylester krystallisirt aus Alkohol in feinen weissen, seidglänzenden Nadelchen, welche bei 150° schmelzen. Er ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Aether, Benzol und Ligroin, dagegen leicht löslich in Chloroform und heissem Alkohol. Er löst sich ferner in concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure auf, wird aber aus diesen Lösungen schon durch Wasser wieder ausgefällt, und besitzt demnach nur sehr schwach basische Eigenschaften. — Mit Salpeterschwefelsäure bildet er ein Nitro-, mit Brom, unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung, ein leicht rein zu erhaltendes Bromsubstitutionsproduct, auf das wir nachher noch zurückkommen.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali auf 60—70° geht zuerst alles in Lösung, und beim weiteren Erhitzen scheidet sich ein weisses Kalisalz ab, das durch Lösen in sehr wenig Wasser und Füllen mit Alkohol gereinigt werden kann, und aus welchem sich auf Zusatz von Säuren die freie Dianilidobernsteinsäure als weisser krystallinischer Niederschlag abscheidet.

Noch leichter rein wird auf diese Weise beim Verseifen mit alkoholischem Natronhydrat das auch in Wasser viel schwerer lösliche Natriumsalz gewonnen.

Aus der verdünnten Lösung der Salze fällt auf Zusatz einer Mineralsäure zunächst die Anilidosäure als amorpher Niederschlag aus, der sich bei weiterem Zusatz der Mineralsäure wieder löst, um nach einigen Minuten in krystallinischer Form wieder zu erscheinen. Dieses Verhalten der Säure kann man dazu benutzen, um dieselbe auch aus unreinen Salzlösungen in reiner Form abzuscheiden. Die freie Säure und ihre Salze sind im Gegensatz zu ihrem Ester leicht veränderliche Substanzen, die namentlich bei höherer Temperatur, zum Beispiel beim Trocknen oder beim Behandeln mit überschüssigen Alkalien leicht eine bräunliche Färbung annehmen. Diese Veränderung wird veranlasst durch die Bildung einer braunen Verbindung, welche viel weniger saure Eigenschaften besitzt, als die Anilidosäure, und daher beim vorsichtigen Versetzen der alkalischen Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure zuerst ausfällt und durch Abfiltriren von der Lösung des noch unzersetzten Salzes der Anilidosäure getrennt werden kann. Nimmt man die Fällung der Anilidosäure aus ihren alkalischen Lösungen durch concentrirte Säuren vor, so ballt sich die sich abscheidende

Säure grösstentheils zu einem harzigen Klumpen zusammen, welcher gleichfalls die Verunreinigung einschliesst, so dass aus der rasch abgegossenen Flüssigkeit beim Stehen gleichfalls reine Anilidosäure sich abscheidet. Aus den nach kurzer Zeit erstarrten Klumpen lässt sich durch wiederholtes Lösen in verdünnter Natronlauge und vorsichtiges Fällen mit Schwefelsäure bis auf eine kleine Menge brauner harziger Substanz die reine Anilidosäure wieder gewinnen.

Die auf diese Weise rein erhaltene Verbindung gab bei der Analyse folgende Resultate:

- I. 0.1510 g Substanz gaben 0.3516 g Kohlensäure und 0.0835 g Wasser.  
 II. 0.1099 g Substanz gaben 0.2578 g Kohlensäure und 0.0626 g Wasser.  
 III. 0.2803 g Substanz gaben 0.6558 g Kohlensäure und 0.1426 g Wasser.  
 IV. 0.1975 g Substanz gaben 16.1 ccm Stickstoff bei 9° und 738 mm Brom.  
 in Procenten:

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>16</sub>	192	64.00	63.44	63.95	63.81	— pCt.
H <sub>16</sub>	16	5.33	6.15	6.33	5.63	— »
N <sub>2</sub>	28	9.33	—	—	—	9.57 »
O <sub>4</sub>	64	21.33	—	—	—	— »

300

Die reine Dianilidobernsteinsäure ist ein weisses, sehr leichtes krystallinisches Pulver, ohne Geruch und Geschmack. Beim Erhitzen beginnt sie unter Bräunung gegen 190° zu schmelzen, wobei unter Gasentwicklung Zersetzung eintritt. Sie ist kaum löslich in Wasser, Petroleumäther und Benzol, etwas leichter in Chloroform, Alkohol und warmem Aether. Aus heissem Eisessig krystallisirt sie in schönen glänzenden Blättchen, welche sich genau wie die aus Wasser gefällte Säure verhalten. In concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure löst sie sich unter merklicher Erwärmung auf, scheint jedoch dabei eine Veränderung zu erleiden. — Bei der trockenen Destillation treten Anilin und harzige Zersetzungsproducte auf, während ein kohliges Rückstand hinterbleibt. — Von ihren Salzen sind die Alkalisalze und das Baryumsalz in Wasser löslich und leicht krystallisirt zu erhalten: die übrigen Salze, besonders die der Schwermetalle, sind in Wasser kaum löslich.

Am leichtesten rein zu erhalten ist das Natriumsalz, welches aus heissem Wasser in theils concentrisch strahligen, theils federförmig vereinigten, glänzenden Spiessen krystallisirt. Es ist namentlich in überschüssiger Natronlauge schwer löslich, und kann daher leicht durch Uebergiessen der freien Säure mit Natronlauge erhalten werden. Die Analyse ergab 13.17 pCt. statt der berechneten 13.37 pCt. Natrium.

Das Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und daher aus den wässerigen Lösungen nur schwer in Krystallen zu erhalten.

Versetzt man seine concentrirte wässrige Lösung mit Alkohol, so scheidet es sich leicht in anscheinend würfelförmigen Kryställchen ab. Die Analyse ergab 20.15 pCt. anstatt der berechneten 20.74 pCt. Kalium. Das Calciumsalz fällt beim Versetzen der wässrigen Lösungen der Alkalisalze mit Chlorcalcium als amorpher in Wasser unlöslicher Niederschlag aus. Die Analyse ergab 11.78 pCt. anstatt der berechneten 11.83 pCt. Calcium. Das Bleisalz fällt beim Versetzen der wässrigen Lösungen der Alkalisalze mit Bleinitrat als weisser, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus. Seine Analyse ergab 40.37 pCt. statt der berechneten 40.99 pCt. Blei. Das Silbersalz fällt beim Versetzen der Alkalisalze mit Silbernitrat als weisser, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus. Es ist sehr leicht reducirbar, und zersetzt sich schon beim Erwärmen mit Wasser oder im Luftbade weit unter  $100^{\circ}$  unter Abscheidung von metallischem Silber. Die wässrige Lösung der Alkalisalze giebt mit anderen Salzlösungen folgende Reactionen:

Auf Zusatz von Eisenchlorid fällt ein voluminöser, schmutzig grüner Niederschlag, welche beim Stehen dunkler wird und sich nicht wieder auflöst. Nickelnitrat erzeugt einen hellgrünen, Cobaltnitrat einen hellrosarothern, Mangannitrat einen weissen, amorphen Niederschlag. Quecksilberoxydulnitrat erzeugt einen schön weissen Niederschlag, während auf Zusatz von Quecksilberchlorid keine Fällung erfolgt. Cadmiumsulfat giebt einen weissen, Kupfersulfat einen grünlich-blauen Niederschlag. Zinnsulfat erzeugt eine gelatinöse Fällung, welche auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch wird. Das Ammoniumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich.

Genauer untersucht wurde von uns noch das durch Einwirkung von Brom auf den Dianilidobernsteinsäureester entstehende und leicht rein zu erhaltende Substitutionsproduct.

Bringt man die Lösung des Dianilidobernsteinsäureäthylesters in Chloroform tropfenweise mit Brom zusammen, so entwickelt sich beim Zusatz jedes Tropfens unter anfangs lebhafter Erwärmung Bromwasserstoff, und die Lösung entfärbt sich. Nachdem ungefähr 2 Moleküle Brom hinzugesetzt worden sind, verlangsamt sich die Reaction und es tritt eine bleibende Rothfärbung der Flüssigkeit ein, die jedoch immer noch fortfährt, massenhaft Bromwasserstoff zu entwickeln. Es können so etwas mehr als 6 Moleküle Brom hinzugefügt werden, bis ein Nachlassen in der Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar war. Das Ganze wurde im offenen Gefäss sich selbst überlassen und hierauf das bromhaltige Chloroform bis zur Hälfte abdestillirt. Der Rückstand wird in ein flaches Gefäss gegossen und langsam verdunsten gelassen. Hierbei bleibt eine weiche, klebrige Masse zurück, die jedoch nach dem Uebergiessen mit kaltem Petroleumäther in eine feste

weisse Ausscheidung übergeht, welche durch 2—3 maliges Umkrystallisiren aus heissem Petroläther in concentrisch-strahligen Büscheln erhalten werden kann. Aus Alkohol krystallisirt dieser Körper in schönen durchsichtigen glänzenden Nadeln. Eine Brombestimmung ergab:

0.1717 g Substanz gaben 0.2410 g AgBr = 0.1025 g Br = 57.71 pCt. Brom.  
Die Formel  $C_{20}H_{18}Br_6N_2O_4$  verlangt 57.83 pCt. Brom.

Es erwies sich also dieser Körper als der Hexabromdianilidobernsteinsäureäthylester,  $C_2H_2(NHC_6H_2Br_3)_2(COOC_2H_5)_2$ . — Er ist in Chloroform, Aether, Benzol und heissem Petroleumäther, sowie in heissem Alkohol leicht löslich, schwerer löslich in kaltem Petroläther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt (aus Petroläther krystallisirt) liegt bei 98—99°, aus Alkohol krystallisirt bei 103—104°; er erstarrt nach dem Erkalten glasartig und wird auch nach längerer Zeit nicht mehr krystallinisch.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird der Ester verseift; es bildet sich das Kaliumsalz, das sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung in schönen sternförmig gruppirten Krystallen ausscheidet, und durch Umkrystallisiren aus Wasser ganz rein erhalten werden kann. Es bildet weisse glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Der Kaliumgehalt wurde gefunden zu 9.34 pCt. statt des berechneten 9.18 pCt. Kalium.

Analog lässt sich auch sehr leicht das Natriumsalz erhalten, wenn man statt einer alkoholischen Lösung des Kalis die des Natronhydrates anwendet. Es ist noch viel schwerer löslich in Wasser, als das Kalisalz, und kann daher auch leicht durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Chlornatrium, Natriumcarbonat oder einem anderen löslichen Natriumsalze erhalten werden. Das Salz ist so schwer löslich in Wasser, dass man es als Reagenz auf Natriumverbindungen benutzen kann. 100 Theile Wasser lösen bei 20° nur 0.53 Theile Salz. Es krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in schönen perlmutterglänzenden Nadeln heraus. Der Natriumgehalt wurde gefunden zu 5.81 pCt. statt der berechneten 5.62 pCt. Natrium.

Auch das Baryumsalz ist im Gegensatz zum Dianilidobernsteinsäurem Baryum in Wasser sehr schwer löslich und fällt beim Zusatz von Chlorbaryum zu der wässerigen Lösung des Kalisalzes als weisser, flockiger Niederschlag aus. Der Baryumgehalt wurde gefunden zu 14.98 pCt. statt 15.07 pCt. Baryum.

Das Silbersalz ist im Gegensatz zu dem dianilidobernsteinsäuren Silber sehr beständig. Es fällt beim Zusatz von Silbernitrat zu den wässerigen Lösungen der Alkalisalze als weisser Niederschlag aus, welcher mit Wasser längere Zeit gekocht werden kann, oder im Luftbade über 100° getrocknet, ohne merkliche Zersetzung zu er

leiden. Das Ammoniumsalz ist gleichfalls in Wasser sehr schwer löslich.

Aus den wässerigen Lösungen der Salze fällt auf Zusatz einer Säure die Hexabromdianilidobernsteinsäure als weisser, amorpher Niederschlag aus. Die Säure ist, gleich ihren Salzen, viel beständiger, als die Dianilidobernsteinsäure. Sie schmilzt unter Zersetzung und Schwärzung gegen  $230^{\circ}$ , wobei nach dem Erkalten der obere Theil des Kapillarrohres gewöhnlich mit einem glänzenden Sublimat bedeckt ist. Die Säure ist in Wasser unlöslich, und wird auch von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther usw. nur wenig aufgenommen.

Eine genauere Untersuchung der bei der Einwirkung des Anilins auf den Dibrombernsteinsäureester entstehenden weiteren Producte, besonders des gelben Körpers, behalten wir uns vor, und denken auch über die Einwirkung von anderen Aminbasen auf den Dibrombernsteinsäureäthylester in Bälde weitere Mittheilungen machen zu können.

Stuttgart, im Mai 1888.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule.

### 325. Jul. Gorodetzky und Carl Hell:

#### Ueber die Einwirkung des Silbers auf Dibrombernsteinsäureester.

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf die halogenirten Fettsäureester verläuft in ziemlich complicirter Weise. Ausser einer grösseren Menge zurückgebildeten Fettsäureesters und dem Ester der ungesättigten Säure, bildet sich namentlich ein Gemenge isomerer Dicarbonsäureester. Es schien uns daher nicht uninteressant, auch die Einwirkung des fein vertheilten Silbers auf den Dibrombernsteinsäureester zu untersuchen.

Eine abgewogene Quantität des reinen Dibrombernsteinsäureesters wurde in Aether oder besser in Petroleumäther von  $60\text{--}70^{\circ}$  Siedepunkt gelöst und mit der gleichen Menge fein vertheilten, durch Reduction von Chlorsilber mit Eisen in schwefelsäurehaltigem Wasser erhaltenen und durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure sorgfältig gereinigten und wieder gut ausgewaschenen und getrockneten Silbers im Wasserbade gelinde erhitzt. Schon nach kurzer Zeit trat die Reaction ein, es bildete sich viel Bromsilber, und die Flüssigkeit nahm eine gelbliche Färbung an. Nach 2—3 Stunden wurde mit dem