

**516. Edv. Hjelt: Ueber Allyläthylbernsteinsäuren.**

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Zusammenhang mit meinen Untersuchungen über die symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren habe ich die Darstellung der Allylmethyl- resp. äthylbernsteinsäuren in Angriff genommen. Ich wollte namentlich ihr Verhalten zu Bromwasserstoff untersuchen, um zu erfahren, ob die eventuelle, geometrische Isomerie sich bei den Lactonsäuren, die hierbei zu erwarten sind, wiederfindet oder nicht. Durch verschiedene Umstände wurde ich indessen gezwungen, diese Arbeit abzubereiten und habe sie erst kürzlich wieder aufgenommen.

Ich erlaube mir, hier eine ganz kurze vorläufige Notiz über die Allyläthylbernsteinsäure mitzutheilen:

Zuerst wurde die Allylbutenyltricarbonsäure dargestellt. Diese wurde bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhitzt. Durch Umkrystallisierung der rückständigen Masse aus heissem Wasser wurden zwei Säuren erhalten. Beide haben die Zusammensetzung der Allyläthylbernsteinsäure,  $C_9H_{14}O_4$ . Die eine bildet kleine rhombische Blättchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind (1:110) und bei  $155-156^\circ$  schmelzen. Die andere krystallisirt in kleinen Tafeln, die einem weniger symmetrischen System angehören, ist leichter löslich in Wasser (1:37) und schmilzt bei  $110-115^\circ$ . Sie entsprechen somit ganz den beiden symmetrischen Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren. Die höher schmelzende ist ohne Zweifel die Parasäure, die niedriger schmelzende die Antisäure.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

**517. H. Limpricht: Ueber das Verhalten des Anilins zu den Substitutionsproducten der Oxybenzoësäuren in höherer Temperatur.**

(Eingegangen am 4. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die im Folgenden beschriebenen Reactionen finden nicht nur bei den Oxybenzoësäuren, in welchen ein drittes Atom Wasserstoff durch ein anderes Element oder eine Atomgruppe ersetzt worden ist, beim Erhitzen mit Anilin statt, sondern treten auch bei anderen Säuren von ähnlicher Constitution auf und nicht nur beim Erhitzen mit Anilin, sondern auch mit andern aromatischen Basen. Es liegt hier

für die Forschung ein Gebiet von grosser Ausdehnung vor, das ich mir, da ich mich in vielen Fällen darauf beschränken musste, das Eintreten der Reaction nachzuweisen, ohne die Untersuchung der dabei auftretenden Verbindungen vornehmen zu können, für einige Zeit zu reserviren wünsche. Eingehender ist bis jetzt nur das Verhalten einiger substituierter Oxybenzoësauren gegen Anilin studirt worden.

Wie sich die nicht substituirten Oxybenzoësauren beim Erhitzen mit Anilin verhalten, ist schon bekannt, doch hielt ich es nicht für überflüssig, die Versuche nochmals selbst auszuführen. Hübner und Mensching<sup>1)</sup> beobachteten das Auftreten geringer Mengen Salicylsäureanilid beim Erhitzen von Salicylsäure und Anilin, während Wanstrat<sup>2)</sup> es in reichlicher Menge erhielt, als er ein Gemisch von Salicylsäure und Anilin mit Phosphorchlorür erwärmte. Diese Methode wandte Kupferberg<sup>3)</sup> an, um die Anilide der *o-m-p*-Oxybenzoësaure darzustellen. Ich erhitzte die Oxybenzoësaure — jedesmal 10 g — mit 2 Mol. (14 g) Anilin 6 Std. am Rückflusskühler im Oelbade auf 200 — 210°, destillirte dann im luftverdünnten Raume bei einer 200° nicht übersteigenden Temperatur des Oelbades das nicht in Reaction getretene Anilin ab und wog den Rückstand. Das Auftreten von Ammoniak konnte dabei nicht beobachtet werden.

*o*-Oxybenzoësaure. Das Destillat bestand aus Anilin und Phenol, der Rückstand — 1.5 g — war Salicylsäureanilid. — Nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist schmolz es bei 134° und besass die vom Salicylsäureanilid angeführten Eigenschaften. Bei einer Temperatur von 250° unter einem Druck einer nur 300 mm hohen Quecksilbersäule verflüchtigte es sich noch nicht, aber über freiem Feuer liess es sich aus einer kleinen Retorte fast ganz unzersetzt überdestilliren. In der Retorte blieb nur ein geringer brauner Rückstand und das erstarrte Destillat lieferte beim Umkrystallisiren aus Weingeist wieder die bei 134° schmelzenden Krystalle. — Kupferberg (l. c. S. 446) giebt von allen drei Aniliden an, dass sie nicht unzersetzt destillirbar seien.

*p*-Oxybenzoësaure. Sie verhält sich wie die Salicylsäure. Das Destillat war ein Gemenge von Phenol und Anilin, der Rückstand — 2 g — war *p*-Oxybenzoësaureanilid, welches nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist schwach bräunlich gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 197° bildete.

*m*-Oxybenzoësaure. Das Destillat bestand nur aus Anilin, der bedeutende Rückstand (leider wurde die Gewichtsbestimmung ver-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. **210**, 341.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 336.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2], **16**, 422.

gessen, doch musste dem Augenschein nach alle *m*-Oxybenzoësäure in das Anilid verwandelt sein) besass eine blaue Farbe, war in der Hitze flüssig, erstarrte beim Erkalten zu einem Harz und löste sich sehr leicht in Weingeist mit hell violetter Farbe. Beim Umkrystallisiren aus Weingeist wurde es fast vollständig in concentrisch gruppirten Nadeln erhalten, die bei 154° schmolzen, also *m*-Oxybenzoësäureanilid waren. Auf Zusatz von Wasser zur weingeistigen Lösung schieden sich kleine Blättchen mit demselben Schmelzpunkt aus. — Dieses abweichende Verhalten der *m*-Oxybenzoësäure hinsichtlich der Quantität des gebildeten Anilids entspricht ihrer im Vergleich mit der *o*- und *p*-Oxybenzoësäure weit grösseren Beständigkeit in höherer Temperatur.

Bei einem letzten Versuche wurden 10 g Salicylsäure mit einem Gemische von Anilin und salzsaurem Anilin auf 210° erhitzt. Auch hier bestand das Destillat aus Anilin und Phenol und aus dem Rückstande wurde etwas weniger als 1 g Salicylsäureanilid gewonnen. Der Zusatz von salzsaurem Anilin war also ohne Einfluss auf die Bildung des Anilides geblieben.

Werden substituirte Oxybenzoësäuren mit Anilin erhitzt, so bilden sich keine Anilide, sondern es findet eine tiefergehende Zersetzung unter Auftreten von Kohlensäure und Ammoniak statt.

Amidosalicylsäure,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{CO_2}H \cdot \overset{4}{NH_2}$ . — Diese Säure lässt sich am leichtesten durch Erwärmen der Azobenzol-Salicylsäure mit 2 Mol. in verdünnter Salzsäure gelöstem Zinnchlorür, Fällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen des Filtrates in einer Retorte darstellen. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich die salzsaure Amidosalicylsäure in blättrigen Krystallen ab, während salzsaures Anilin in Lösung bleibt. Aus der concentrirten Lösung der salzsauren Amidosalicylsäure wird durch vorsichtigen Zusatz von Soda-lösung die Amidosalicylsäure gefällt, auf einem Filter mit wenig Wasser ausgewaschen und nach dem Abpressen zwischen Papier in gelinder Wärme getrocknet. Für die zu beschreibenden Reactionen ist es jedoch viel vortheilhafter sogleich die salzsaure Amidosalicylsäure zu verwenden, die nur noch zwischen Papier abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet wird.

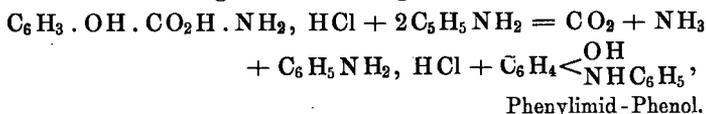
Die Versuche mit dieser Säure sind von v. Rechenberg ausgeführt.

Erhitzt man die reine Amidosalicylsäure mit 2 Mol. Anilin im Oelbade auf 200—210°, so scheint zuerst keine Reaction einzutreten. Erst nach zwei Stunden entwickelt sich Ammoniumcarbonat in geringer Menge und der nicht geschmolzene Kolbeninhalt besteht noch nach vier Stunden zum grössten Theil aus unveränderter Amidosalicylsäure. Wird dagegen die Amidosalicylsäure mit salzsaurem

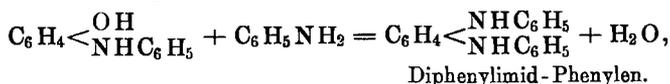
Anilin und wenig reinem Anilin auf gleiche Weise behandelt, so tritt nach kurzer Zeit Schmelzen des Kolbeninhaltes und reichliche Bildung von Ammoniumcarbonat ein und nach vier Stunden ist sämmtliche Amidosalicylsäure zersetzt. Die Gegenwart der Salzsäure begünstigt offenbar die Reaction und deshalb wurde die salzsaure Amidosalicylsäure direct zu den Versuchen angewandt.

Erhitzt man sie mit 2 Mol. Anilin im KÖlbchen im Oelbade, so beginnt schon bei 160° die Entwicklung von Ammoniumcarbonat, und bei allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 210° ist die Zersetzung in ungefähr vier Stunden beendigt.

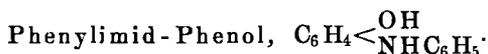
Sie findet nach folgender Gleichung statt:



Das Phenylimid-Phenol setzt sich aber zum Theil mit dem Anilin nach der Gleichung um:



Der braune, geschmolzene, nach dem Erkalten harte Kolbeninhalt wird zerrieben, zuerst mit sehr verdünnter Salzsäure zur Entfernung des Anilins behandelt, dann mit kaltem Weingeist ausgezogen, welcher das Phenylimid-Phenol löst, und der Rest endlich in kochendem Alkohol gelöst, aus dem beim Erkalten das Diphenylimid-Phenylen krystallisirt.



Aus der mit kaltem Alkohol dargestellten Lösung setzt es sich beim Verdunsten zugleich mit einem braunen Harze ab, von welchem man es durch Auskochen mit grossen Quantitäten Wasser trennt. Die wässrige Lösung scheidet es nach dem Erkalten langsam in grossen flachen Prismen ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen weiss erhalten werden. Bei diesem Umkrystallisiren entstehen immer wieder durch Einwirkung der Luft braune Zersetzungsproducte. In einem KÖlbchen kann die farblose wässrige Lösung zehn Stunden gekocht werden, ohne dass sie sich färbt, lässt man sie aber längere Zeit an der Luft stehen, so wird sie gelb, zuletzt braun, und beim Abdampfen in einer Schale scheiden sich braune flockige, unter dem Mikroskop als feine Nadeln erscheinende Massen zugleich mit einem braunschwarzen Harze ab.

Das Phenylimid-Phenol schmilzt bei 70° und lässt sich aus einer kleinen Retorte fast ohne Zersetzung überdestilliren. In kaltem Wasser

ist es schwer, in kochendem auch nicht leicht löslich, in Weingeist, Aether und Benzol ist es sehr leicht löslich. Von verdünnter Natronlauge wird es leicht gelöst, und Essigsäure scheidet es wieder weiss und krystallinisch aus der Lösung ab. Concentrirte Natronlauge zersetzt es unter Braunfärbung, und von Essigsäure werden jetzt braune Flocken gefällt. Concentrirte Salpetersäure färbt die wässrige Lösung blau. Nach dem Erhitzen mit Weingeist und Jodäthyl auf  $100^{\circ}$  fällt Wasser aus der Lösung eine braune harzige Masse, die sich aus weingeistiger Lösung beim Verdunsten in derselben Form wieder abscheidet; auch beim Erhitzen mit Weingeist, Jodäthyl und 1 Mol. Natronhydrat wurde dasselbe Resultat erhalten.



Das Phenylimid-Phenol wird mit überschüssigem Acetanhydrid mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Acetanhydrids der Rückstand nach dem Vermischen mit Wasser auf dem Wasserbade abgedampft. Es bleibt ein farbloser Syrup zurück, der beim Umrühren mit dem Glasstabe krystallinisch erstarrt und nach dem Lösen in Weingeist auf Zusatz von Wasser bis zur Trübung sich in weissen spindelförmigen Krystallen abscheidet. Sie schmelzen bei  $119^{\circ}$ , lösen sich leicht in Weingeist, Aether, Benzol und Aceton, schwer in heissem und kaum in kaltem Wasser.



Concentrirte Schwefelsäure löst das Phenylimid-Phenol langsam in der Kälte, ohne darauf einzuwirken, denn nach mehreren Stunden wird es durch Wasser wieder unverändert gefällt. Erhitzt man aber die schwefelsaure Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade, so bringt Wasser einen weissen krystallinischen Niederschlag von der angegebenen Zusammensetzung hervor. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in dem der Niederschlag ziemlich schwer löslich ist, werden etwas grau gefärbte kleine Prismen erhalten. Sie schmelzen im Röhrchen noch nicht bei  $260^{\circ}$ , färben sich beim Erhitzen auf dem Platinblech erst schwarz und sintern dann zusammen, sind in Weingeist leicht, in Aether und Benzol kaum löslich. Von Alkalien werden sie leicht aufgenommen. Mit Wasser und Baryumcarbonat gekocht entsteht unter Aufbrausen ein Baryumsalz, das sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung in krystallinischen Krusten, zuweilen auch in feinen krystallinischen Blättchen absetzt.

Diphenylimid-Phenylen,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NHC}_6H_5 \\ \text{NHC}_6H_5 \end{matrix}$ .

Wie oben angegeben, geht diese Verbindung in Lösung, wenn das beim Erhitzen der salzsauren Amidosalicylsäure mit Anilin entstehende Product, nach der Behandlung mit Wasser und Weingeist in der Kälte, mit Weingeist ausgekocht wird. Aus der concentrirten weingeistigen Lösung scheidet es sich schon beim Erkalten ab und wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist, oder besser durch Fällen der heissen weingeistigen Lösung mit Wasser gereinigt.

Kleine, zu Warzen vereinigte Nadeln, die immer etwas grau oder bräunlich gefärbt sind, bei  $141^\circ$  schmelzen, sich nicht in Wasser und den Alkalien, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure lösen. Die Lösung färbt sich auf Zusatz einer Spur concentrirter Salpetersäure zuerst schön blau, dann blutroth. Concentrirte Schwefelsäure löst die Krystalle mit blauer Farbe. Mit concentrirter Salzsäure längere Zeit im zugeschmolzenen Rohre auf  $100^\circ$  erhitzt, tritt keine Veränderung ein.

Die weingeistige Lösung, mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, giebt auf Zusatz von Wasser einen zinnhaltigen Niederschlag, der nach wiederholtem Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser wieder die bei  $141^\circ$  schmelzenden Krystalle liefert.

Die mit Salzsäure vermischte weingeistige Lösung färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit dunkler und giebt einen krystallinischen Niederschlag, von dem sich beim Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme noch mehr abscheidet. Er schmilzt bei  $127-132^\circ$  und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Diphenylimid-Phenylen. Obgleich diese Verbindung wegen leichter Zersetzbarkeit nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden konnte, steht doch fest, dass sie die Nitrosogruppe enthält. Auf dem Platinblech verpufft sie zwar nicht, aber im Röhrchen erhitzt treten rothe Dämpfe auf. Beim Liegen an der Luft und namentlich beim Erwärmen im Benzolbade tritt Zersetzung ein, wie durch fortwährende Aenderung des Schmelzpunktes constatirt werden konnte. Die Lösung in Essigsäure, mit Zinkstaub behandelt und dann mit Wasser gefällt, gab wieder das bei  $141^\circ$  schmelzende Diphenylimid-Phenylen.

Das Diphenylimid-Phenylen entsteht nicht aus dem Phenylimid-Phenol beim Erhitzen mit reinem Anilin, es war nach vierstündigem Erhitzen auf  $210^\circ$  keine Spur desselben nachzuweisen. Dagegen tritt es in reichlicher Menge auf, wenn dem Anilin noch salzsaures Anilin zugesetzt wird.

Das Phenylimid-Phenol und Diphenylimid-Phenylen sind Paraverbindungen:

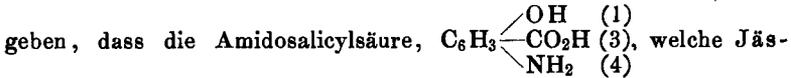


Bei der Einwirkung des Anilins auf die Amidosalicylsäure:



und  $\text{NH}_3$  aus, 1 Atom Wasserstoff des Amids im Anilin tritt an Stelle von  $\text{CO}_2\text{H}$  und der Rest des Anilins,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ , an Stelle von  $\text{NH}_2$ .

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht ist dadurch gegeben,



schin untersucht hat, beim Erhitzen mit Anilin dieselben beiden Verbindungen vom Schmelzpunkt 70 und  $141^\circ$  liefert, was offenbar nur geschehen kann, wenn die Reaction wie angenommen vor sich geht.

Greifswald, den 1. November 1889.

---

### 518. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Einwirkung von Brom auf den Oxalessigester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 6. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Oxalessigester lassen sich die Wasserstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppe leicht durch Brom ersetzen. Es entstehen so die Verbindungen:



Da der letztere bei weitem leichter als der erstere zu erhalten ist, so sei seine Beschreibung vorangestellt.

#### Dibromoxalessigester.

Oxalessigester wird in irgend einem indifferenten Lösungsmittel, am besten Schwefelkohlenstoff oder trockenem Aether gelöst, und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung langsam mit etwas mehr als der berechneten Menge (2 Mol.) Brom versetzt. Die Flüssigkeit nimmt schliesslich Farbe und Geruch des Broms an und es gelingt nicht, durch Schütteln der Lösung mit Soda und durch Abdunstenlassen des Lösungsmittels im Vacuum oder im getrockneten Luftstrom sie davon zu befreien. Sobald man indessen beginnt, das zurückgebliebene Oel im Vacuum zu destilliren, so geht zuerst eine kleine Menge einer dunklen, heftig riechenden Flüssigkeit fort und es folgen