

auf dem Sandbade zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten blieb eine gelbe, zähe Masse zurück. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst und kurze Zeit mit Thierkohle gekocht. Aus der Lösung schieden sich nach dem Erkalten gelbe Nadeln ab, die zur Analyse noch einmal aus Alkohol sehr schnell und vorsichtig umkrystallisirt wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 138—139° C. Man erhält den Körper auch, wenn man beide Substanzen aus einem Fractionirkölbchen mit kurzem, weitem Ansatzrohr destillirt, jedoch ist die Ausbeute eine weit geringere. Das Product ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren spalten es in Desoxybenzoïn und die Base.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

- I. 0.1556 g Substanz gaben bei 14° C und 741 mm Druck 11.8 ccm feuchten Stickstoff.
 II. 0.1326 g Substanz gaben 0.4065 g Kohlensäure und 0.0921 g Wasser.

Ber. für $C_{22}H_{22}N_2$	Gefunden
C 84.07	83.56 pCt.
H 7.00	7.69 »
N 8.91	8.67 »

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

96. Carl Hell und Robert Poliakoff: Ueber Amido- und Anilidoderivate der Bernsteinsäure.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Im Jahre 1888 hatte der Eine von uns in Gemeinschaft mit Gorodetzky¹⁾ einige Versuche über die Einwirkung des Anilins auf Dibrombernsteinsäureester mitgetheilt. Ausser dem Dianilidobernsteinsäureester, welcher gleichzeitig von Lopatine²⁾ durch die gleiche Reaction erhalten wurde, wurde hierbei auch ein gelber Körper beobachtet, dessen Zusammensetzung festzustellen bei der zur Verfügung stehenden relativ kleinen Menge damals nicht möglich war.

Seit dieser Zeit wurde in dem hiesigen Laboratorium wiederholt die Einwirkung anderer Aminbasen, wie verschiedener Toluidine etc. auf den Dibrombernsteinsäureester untersucht, hauptsächlich auch in der Erwartung, dadurch eine Aufklärung über den bei der Einwirkung des Anilins resultirenden gelben Körper zu erhalten.

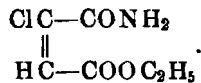
¹⁾ Diese Berichte XXI, 1795.

²⁾ Compt. rend. 105, 230.

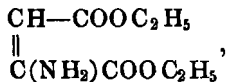
Als einen Theil dieser Untersuchungen mögen auch die folgenden Mittheilungen gelten, welche ein genaues Studium der Einwirkung des Ammoniaks und Anilins auf Mono- und Dibrombernsteinsäureäthylester zum Gegenstand haben.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf gebromte Bernsteinsäuren und verwandte Verbindungen ist wiederholt ausführlich untersucht worden, zum Theil mit widersprechenden Resultaten.

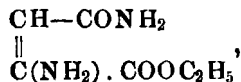
Claus und Völler¹⁾ hatten zuerst das Verhalten des Chlormaleinsäureesters gegen Ammoniak näher studirt und dabei je nach der Menge des angewandten Ammoniaks verschiedene Körper erhalten. Bei Anwendung von einem Molekül Ammoniak erhielten sie den Chlormaleaminsäureester von der Formel:



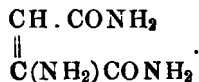
Mit 2 Molekülen Ammoniak den Amidomaleinsäureäthylester,



und nebenbei den Amidomaleaminsäureester:



und mit 3 Molekülen Amidomaleinsäurediamid,



Kurze Zeit darauf untersuchten Claus und Helpenstein²⁾ auch die Einwirkung des Ammoniaks auf Dibrombernsteinsäureester und constatirten, dass hierbei im Gegensatz zu den Resultaten, die mit Chlormaleinsäureester erhalten wurden, zuerst die beiden Bromatome durch Ersatz der Amidogruppen unter Bildung des Diamidomaleinsäureesters und erst bei grösseren Mengen von Ammoniak auch der Ersatz der Oxäthylgruppen durch Amidogruppen möglich sei.

Zu ganz anderen Resultaten gelangte Lehrfeld³⁾, welcher eine Untersuchung von Lindner weiter fortsetzend durch Einwirkung von Ammoniak auf freie Dibrombernsteinsäure eine geringe Menge eines

¹⁾ Diese Berichte XIV, 150.

²⁾ Diese Berichte XIV, 624.

³⁾ Diese Berichte XV, 1816.

Körpers von der Zusammensetzung der Diamidobernsteinsäure erhielt, die aber ganz andere Eigenschaften besass, als wie sie Claus und Helpenstein für das bei der Einwirkung des Ammoniaks auf den Dibrombernsteinsäureester erhaltene Product beschrieben.

Claus¹⁾ zieht zwar auf wiederholte, in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchungen die Angaben von Lindner und Lehrfeld in Zweifel und ist geneigt, die von den genannten Chemikern erhaltenen Producte auf Beimengungen ihrer Dibrombernsteinsäure zurückzuführen.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Monobrombernsteinsäureester liegen Beobachtungen von Körner und Mennozzi¹⁾ vor, Beim Erhitzen einer Mischung von Monobromester mit alkoholischem Ammoniak auf eine Temperatur von 105—110° während 5—6 Stunden bekamen sie dabei wahrscheinlich ein Imid der Asparaginsäure, das bei weiterer Behandlung mit wässrigem Ammoniak in Asparagin verwandelt werden soll. Das so synthetisch dargestellte Asparagin besitzt denselben Krystallwassergehalt, unterscheidet sich aber dadurch von dem natürlichen, dass es keine Wirkung auf das polarisirte Licht ausübt.

Angesichts der verschiedenen widersprechenden Resultate schien es daher der Mühe werth, die Einwirkung des Ammoniaks auf Mono- und Dibrombernsteinsäureester nochmals einer sorgfältigen Untersuchung zu unterwerfen.

Einwirkung von wässrigem Ammoniak in der Kälte.

Ueberlässt man 10 g des durch Destillation im Vacuum rein gewonnenen Monobrombernsteinsäureesters in einer Druckflasche, welche zu drei Vierteln mit 10 pCt. wässrigem Ammoniak gefüllt ist, bei starker Abkühlung durch Eis längere Zeit sich selbst, so ist der Eintritt irgend einer Reaction nicht zu bemerken. Lässt man aber dieselbe Mischung bei Zimmertemperatur stehen, so konnte man schon nach einigen Stunden die Ausscheidung weisser Flocken am Boden des Gefässes beobachten. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde der Niederschlag abfiltrirt, schnell getrocknet und gewogen. Die Menge betrug 2.5 g. Lässt man zur Vervollständigung der Reaction die Flasche noch einen Tag stehen, so beträgt die Menge der abgetrennten festen Theile schon 4 g, am dritten Tage circa 5 g. In den späteren Tagen war keine erhebliche weitere Zunahme mehr bemerkbar. — Das Filtrat war tief braun gefärbt und bestand vorzugsweise aus Bromammonium, das leicht nachgewiesen werden konnte. Der Niederschlag zeigte sich nach längerem Waschen farblos, bromfrei und stickstoffhaltig, er liess sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren

¹⁾ Diese Berichte XV, 1849.

aus viel heissem Wasser, worin er ohne Zersetzung löslich ist, sehr rein als farbloses mikrokrystallinisches Pulver erhalten, welches unter Braunfärbung und Zersetzung gegen 266° schmilzt. Die Substanz ist wenig löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aceton, Chloroform und Ligroin, löslich in concentrirten Säuren. Mit Alkalien entwickelt es schon in der Kälte Ammoniak. Als ungesättigte Verbindung addirt es leicht Brom.

Die mit diesem Körper ausgeführten Elementaranalysen führten zur Formel $C_4H_6N_2O_2$, d. h. zu der des Fumarsäurediamids, das auch von Körner und Menozzi unter den Einwirkungsproducten des Ammoniaks auf Monobrombernsteinsäureester beobachtet wurde.

I. 0.227 g Substanz gaben 0.3458 g Kohlensäure und 0.1005 g Wasser.

II. 0.1495 g Substanz gaben 31.5 ccm Stickstoff bei 19° C. und Barom. 746.5 mm.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	
C_4	56	42.10	41.51	—	pCt.
H_6	6	5.26	5.84	—	,
N_2	28	24.56	—	23.64	,
O_2	32	28.08	—	—	,

Dasselbe Product wird auch bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Monobrombernsteinsäureester in der Kälte erhalten:

Ueberlässt man eine Mischung von Monobrombernsteinsäureester mit in der Kälte gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung sich selbst, so bemerkt man erst nach zweiwöchentlichem Stehen, dass aus der sich gelblich färbenden Lösung weisse Flocken niederfallen, die sich beim längeren Stehen vermehren und besonders an den Wandungen des Gefässes sich festsetzen. Um die Reaction vollständig zu Ende zu führen, ist es nöthig, nach der ersten Einwirkungsperiode das verbrauchte Ammoniak durch Zusatz einer neuen Menge von gesättigtem alkoholischem Ammoniak wieder zu ersetzen und nochmals so lange stehen zu lassen. Das ausgeschiedene Product ist das gleiche wie bei der Einwirkung des wässerigen Ammoniaks; es hat denselben Schmelzpunkt von 266° , zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und giebt bei der Analyse die gleichen Resultate.

I. 0.2045 g Substanz gaben 0.3135 g Kohlensäure und 0.0998 g Wasser.

II. 0.1488 g Substanz gaben 32.8 ccm Stickstoff bei 18° und 739 mm Barom. entsprechend.

41.92 pCt. Kohlenstoff, 5.35 pCt. Wasserstoff, 24.86 pCt. Stickstoff.

Die Formel des Fumarsäurediamids, $C_4H_6N_2O_2$, verlangt:

42.10 pCt. Kohlenstoff, 5.26 pCt. Wasserstoff, 24.56 pCt. Stickstoff.

Durch Verseifen des Fumardiamids mit alkoholischem Natron und Fällen mit Salzsäure schied sich reine Fumarsäure aus. Eine Elementaranalyse der freien Säure ergab:

41.25 pCt. Kohlenstoff und 3.5 pCt. Wasserstoff; berechnet für $C_4H_4O_4$ 41.38 pCt. Kohlenstoff und 3.45 pCt. Wasserstoff.

Das Silbersalz gab beim Verbrennen 65.7 pCt. Silber.

Die Formel $C_4H_2O_4Ag_2$ verlangt 65.45 pCt. Silber.

In der Kälte verläuft somit die Reaction zwischen Ammoniak und Monobrombernsteinsäureester in folgender Weise.

Beim Gefrierpunkt des Wassers und unterhalb findet anscheinend keine Wirkung statt. Bei mittlerer Temperatur von $15-20^\circ$ spaltet das Ammoniak zunächst aus dem Monobrombernsteinsäureester Bromwasserstoff ab, der sich mit dem überschüssigen Ammoniak zu Bromammonium vereinigt; die Reaction bleibt aber hierbei nicht stehen, sondern der grosse Ueberschuss von Ammoniak wirkt auch auf die beiden Oxäthylgruppen unter Bildung von Alkohol und Amid ein.

Interessant ist die aus diesen Versuchen sich ergebende Thatsache, dass das alkoholische Ammoniak lange nicht so energisch wirkt wie das wässrige. Um dieselben Resultate zu erzielen, braucht man bei dem ersteren 3—4 Mal mehr Zeit als beim letzteren.

Diese Verschiedenheit der Wirkung erklärt sich theils durch den geringeren Gehalt an Ammoniak in der alkoholischen gegenüber der wässrigen Ammoniaklösung theils aber auch dadurch, dass in einer alkoholischen Lösung die Abspaltung von Alkohol viel weniger prädisponirt wird, als in einer wässrigen Lösung, wo schon durch das Wasser allein eine theilweise Verseifung eines Esters stattfindet.

Auffallender Weise scheint der Dibrombernsteinsäureester mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak in der Kälte das gleiche Fumarsäurediamid zu geben, obgleich vom theoretischen Standpunkte aus, eine solche Reaction nicht in der gleichen Weise verständlich erscheint, wie beim Monobrombernsteinsäureester. Berücksichtigt man jedoch den Umstand, dass das Fumarsäurediamid nur eines der bei der Einwirkung des Ammoniaks auftretenden Producte ist und dass sich daneben noch eine reichliche Menge amorpher, gummiartiger, brauner Zersetzungsproducte bilden, deren Zusammensetzung noch nicht genauer festgestellt werden konnte, so erscheint die von uns vorläufig als Thatsache constatirte Bildung von Fumarsäurediamid auch bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Dibrombernsteinsäureester in einer weniger unwahrscheinlichen Beleuchtung.

Lässt man reinen Dibrombernsteinsäureester mit einem grossen Ueberschuss von concentrirtem wässrigem Ammoniak bei Zimmer-temperatur in einer verschlossenen Flasche stehen, so erweichen allmählig die Krystalle und nach Verlauf von einer bis zwei Stunden

hat sich ein schweres, undurchsichtiges Oel abgeschieden, das beim tüchtigen Schütteln in der Ammoniakflüssigkeit sich löst. Nach einiger Zeit, namentlich beim Abkühlen unter gewöhnliche Zimmer-temperatur setzen sich weisse Flocken ab, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt unter Zersetzung bei 266° schmelzen und bei der Verseifung reine Fumarsäure geben.

Aehnliche Resultate erhält man auch, nur nach längerer Zeit, mit alkoholischem Ammoniak.

- I. 0.1975 g Substanz mit wässerigem Ammoniak erhalten, gaben 0.3045 g Kohlensäure und 0.1035 g Wasser;
- II. 0.1604 g Substanz mit alkoholischem Ammoniak erhalten, gaben 0.2543 g Kohlensäure und 0.0825 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_4 H_6 N_2 O_2$
	I.	II.	
C	42.04	42.55	42.10 pCt.
H	5.82	5.60	5.26 „

Lässt man wässriges oder alkoholisches Ammoniak auf Monosowie Dibrombernsteinsäureester bei höherer Temperatur einwirken, so vermehren sich die braunen unkrystallisirbaren Condensationsproducte. In den Gefässen, worin die Einwirkung vorgenommen wird, ist deutlicher Druck zu bemerken und die Anwesenheit von Fumardiamid lässt sich nicht mehr nachweisen.

Wir theilen zunächst die Resultate mit, die wir mit alkoholischem Ammoniak bei einer Temperatur von $60-80^{\circ}$ erhalten haben.

10 g reinen Monobrombernsteinsäureesters wurden mit alkoholischem Ammoniak 3 Tage lang in einer Druckflasche stehen gelassen, dann auf dem Wasserbade circa 5 Stunden auf 60° erwärmt, die braun-gefärbte Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Der in Alkohol ungelöst zurückgebliebene Theil bestand wesentlich aus Bromammonium, begleitet von braunen nicht krystallisbaren in Wasser leicht löslichen Condensationsproducten. Der alkoholische Auszug hinterliess nach dem Verdunsten grau gefärbte Blättchen die aus warmem Ammoniak umkrystallisirt werden konnten, sie waren bromfrei und zeigten den Schmp. 116° . Die Ausbeute an diesem allein krystallisirt zu erhaltenden Product ist aber sehr gering, so dass aus 10 g Monobrombernsteinsäureester nur einige Centigramme erhalten werden konnten, die gerade hinreichten den Schmelzpunkt zu bestimmen und es wahrscheinlich machten, dass dieses Product identisch mit einem in grösserer Menge aus dem Dibrombernsteinsäureester zu erzielenden ist.

Löst man nämlich Dibrombernsteinsäureester in Alkohol und leitet durch diese Lösung einige Stunden Ammoniak bei $60-70^{\circ}$ C hindurch und verfährt auf die oben beschriebene Weise, so erhält

man eine hinreichende Menge der bei 116° schmelzenden Blättchen, welche, wie es aus folgenden Elementaranalysen sich ergibt, mit dem von Lehrfeld¹⁾ dargestellten Imidosuccinaminsäureester übereinstimmen:

- I. 0.2568 g Substanz gaben 0.4310 g Kohlensäure und 0.155 g Wasser,
 II. 0.2347 g Substanz gaben 0.3934 g Kohlensäure und 0.1425 g Wasser,
 III. 0.2492 g Substanz gaben 40,5 ccm Stickstoff bei 23° C und 728 mm Druck,
 IV. 0.1032 g Substanz gaben 16 ccm Stickstoff bei 19° C und 746 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C ₆	45.57	45.77	45.72	—	—	
H ₁₀	6.38	6.65	6.75	—	—	>
N ₂	17.72	—	—	17.85	17.65	>
O ₃	20.33	—	—	—	—	>

Der Imidosuccinaminsäureester erscheint nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus warmem Ammoniak in langen weissen Nadeln, die einen süßen Geschmack haben, bei 116° schmelzen, wobei Zersetzung und Braunfärbung eintritt; sie sind wenig löslich in heissem Wasser und Aether, leicht in Alkohol und in Säuren; von warmen Alkalien werden sie unter Ammoniakentwicklung und Harzbildung zersetzt.

Beim Auflösen in Salzsäure erleidet er, wie schon Lehrfeld beobachtete, eine Veränderung. Nach kurzer Zeit erschien in der Lösung ein mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag von einer ganz anderen Form. Derselbe wurde abfiltrirt und aus warmem Wasser umkrystallisirt; die in kleinen Nadeln sich ausscheidende Verbindung schmilzt unter Zersetzung gegen 98°. Im salzsäurehaltigen Filtrat ist Chlorammonium nachzuweisen. Der Körper ist nach der Analyse A ethylätherimidobernsteinsäure.

- I. 0.1902 g Substanz gaben 0.3185 g Kohlensäure und 0.102 g Wasser;
 II. 0.1625 g Substanz gaben 0.2745 g Kohlensäure und 0.0343 g Wasser;
 III. 0.275 g Substanz 24 ccm Stickstoff bei 19° C und 728 mm Druck;
 IV. 0.1465 g Substanz 11 ccm Stickstoff bei 14° C und 726 mm Druck.

	Berechnet für C ₈ H ₉ NO ₄		Gefunden.				pCt.
			I.	II.	III.	IV.	
C ₈	72	45.29	45.36	45.51	—	—	
H ₉	9	5.73	5.88	5.69	—	—	>
N	14	8.8	—	—	9.73	8.95	>
O ₄	64	—	—	—	—	—	>

¹⁾ Diese Berichte XV, 1316.

Die Aethylätherimidobernsteinsäure $\text{NH} \begin{cases} \text{HC}-\text{COOH} \\ | \\ \text{HC}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ ist

leicht löslich in Alkohol, Aether, Ammoniak und Alkalien, schwer löslich in Wasser.

Ihre Bildung erklärt sich ganz einfach durch die verseifende Wirkung der Salzsäure auf das Säureamid, wodurch Chlorammonium und die freie Carboxylgruppe gebildet wird. Um uns von dem Vorhandensein einer Oxäthylgruppe noch genauer zu überzeugen, verseiften wir eine grössere Menge mit concentrirter Kalilauge. Nach dem Einleiten von Kohlensäure war es nicht schwer eine deutlich zu charakterisirende Menge Alkohol abzuschneiden.

Das Entstehen desselben Imidosuccinaminsäureesters aus dem Monobrombernsteinsäureester, falls sich diese Beobachtung bei einer eingehenderen Untersuchung mit mehr Material, die wir nächst dem auszuführen gedenken, wie wir nicht zweifeln, bestätigen sollte, bietet eigenthümliche Schwierigkeiten für die Erklärung. Ungezwungener lässt sich eine solche für die Entstehung aus dem Dibrombernsteinsäureester geben. Auffallend ist hierbei nur, dass bei der Einwirkung des Ammoniaks in der Kälte ein Diamid also beide Oxäthylgruppen durch Amidgruppen ersetzt werden, bei der Einwirkung bei höherer Temperatur dagegen noch eine Oxäthylgruppe in der ursprünglichen Lage erhalten bleibt, dafür aber an Stelle der beiden Bromatome eine Imidogruppe eintritt.

Einwirkung von wässerigem Ammoniak bei einer Temperatur von 80—100° C.

Erhitzt man 10 g reinen Monobrombernsteinsäureester in einer $\frac{3}{4}$ mit 10 pCt. wässerigem Ammoniak gefüllten Druckflasche ca. eine Viertelstunde bei einer Wasserbad-Temperatur von 80—100° C., so kann man deutlich beobachten, wie sich der Inhalt allmählich schwach gelb färbt und weisse Flocken niederfallen, die aber beim weiteren Erwärmen und Umschütteln der Flasche wieder verschwinden. Nach mehrstündigem Erhitzen stellt das Reaktionsgemisch eine dunkelbraune Flüssigkeit dar, aus der sich bei längerem Stehen (ca. 2 Monate) am Boden des Gefässes eine ganz kleine Menge von harten braungefärbten Krystallwarzen absetzen, die nach dem Abfiltriren mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden konnten, ohne dadurch ihre graue Farbe zu verlieren. Auch war ihre Menge so gering, dass von einer Analyse Abstand genommen werden musste. Wir konnten nur constatiren, dass Brom und Stickstoff in diesem Körper vorhanden war.

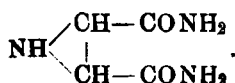
Das Hauptproduct der Reaction ist im Filtrat enthalten, es stellt nach dem Verdunsten eine dickflüssige, amorphe, harzartige

Masse dar, die wir auch, nur in kleinerer Quantität, bei allen Versuchen bei niedrigerer Temperatur stets beobachten konnten, deren nähere Untersuchung aber wegen des vollständigen Mangels krystallisirbarer Verbindungen mit grossen Schwierigkeiten verbunden sein wird.

Einwirkung von wässerigem und alkoholischem Ammoniak bei einer Temperatur von 110—150° C.

Unsere weiteren Versuche, Mono- und Dibrombernsteinsäureäthylester bald mit alkoholischem, bald mit wässerigem Ammoniak von 110° bis auf 150° steigend in geschlossenen Röhren zu erhitzen, gaben leider weiter keine günstigen Resultate. Es entstanden stets tief braun gefärbte nach dem Öffnen der Röhren fluorescirende Flüssigkeiten, die beim Eindampfen als harzige Massen von braunem huminartigem, amorphem Aussehen zurückblieben.

Nur einmal beim Erhitzen eines Gemenges von alkoholischem Ammoniak und Dibrombernsteinsäureester auf 120—130° gelang es beim Verdunsten des Reactionsgemisches durch Ausziehen der braun-gefärbten Condensationsproducte mit Alkohol eine kleine Menge von Krystallen zu gewinnen; die trotz mehrmaligem Umkrystallisiren und Reinigen mit Thierkohle als gelblich gefärbte Blättchen erschienen, stickstoffhaltig und bromfrei waren. Der Schmelzpunkt lag bei 175—176°, die Analysen stimmten mit grosser Annäherung auf das Imidosuccindiamid von der Formel:



Analyse:

- I. 0.1713 g Substanz gaben 0.2556 g Kohlensäure und 0.851 g Wasser,
 II. 0.1422 g Substanz gaben 39.5 ccm Stickstoff bei 15° C. und 748 mm Druck.

Ber. für C ₄ H ₉ N ₃ O ₂		Gefunden	
		I.	II.
C ₄	48 37.21	38.03	— pCt.
H ₉	9 5.43	5.56	— „
N ₃	42 32.55	—	31.65 „
O ₂	32 24.81	—	— „

Das Product ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Es ist sehr unbeständig und entwickelt schon in der Kälte, mit Alkalien zusammengebracht, Ammoniak. Löslich in Säuren.

Diese Versuche, die alle mit grossem Ammoniaküberschuss bei verschiedenen Temperaturen angestellt wurden, bedürfen in vieler

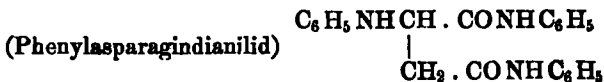
Hinsicht besonders für die Producte aus dem Monobrombernsteinsäureester, einer weiteren Ergänzung unter Anwendung von reichlicherem Ausgangsmaterial.

Soviel lässt sich jedoch aus den bisher erhaltenen Resultaten schon entnehmen, dass die Einwirkung des Ammoniaks unter den verschiedenen Bedingungen des Versuchs eine wesentlich andere ist, und dass das Studium der hierbei zu erhaltenden Producte noch keineswegs als abgeschlossen betrachtet werden darf.

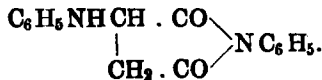
Wir hoffen, in nächster Zeit weitere Resultate in dieser Richtung mittheilen zu können. Vorerst mögen hier noch einige Beobachtungen über die Einwirkung des Anilins auf Monobrombernsteinsäureäthylester angeschlossen werden.

Ueber die Einwirkung des Anilins auf Monobrombernsteinsäurediäthylester.

Nach den Untersuchungen von Kusserow ¹⁾ reagiren zwei Moleküle Anilin mit einem Molekül Monobrombernsteinsäureester bei Wasserbad-Temperatur so auf einander ein, dass einerseits bromwasserstoffsaures Anilin, andererseits Anilidobernsteinsäureester entsteht, der bei weiterem Erhitzen mit mehr Anilin in das Anilidosuccindianilid



übergeht, eine Verbindung, die schon früher von Piutti ²⁾ durch Erhitzen von Asparagin und Anilin am Rückflüsskühler erhalten wurde. Nebenbei bildet sich auch Phenylasparaginphenylimid (Phenylamidosuccinanyl)



Aus dem Phenylasparagindianilid stellte er auch durch Kochen mit alkoholischem Kali die Anilidobernsteinsäure (Phenylasparaginsäure) dar.

Erhitzt man ein Molekül Monobrombernsteinsäureäthylester mit 4—5 Molekülen Anilin auf dem Oelbad am Rückflüsskühler 3 bis 4 Stunden lang auf eine Temperatur von circa 140—160°, so zeigt sich während der ganzen Zeit eine ziemlich heftige Reaction. Nach dem Erkalten stellt der Inhalt eine gelbe erstarrte Krystallmasse dar, der durch Anreiben mit Aether und mehrmaliges Waschen mit diesem Lösungsmittel ein öliger Körper entzogen werden konnte, der nach

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 158.

²⁾ Jahresberichte 1884, 1293, Anmerk.

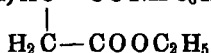
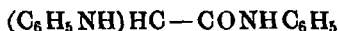
dem Verdunsten des Aethers und nach dem Ausschütteln mit salzsäurehaltigem Wasser zur Entfernung des Anilins aus dem schon von Kusserow näher untersuchten Monoanilidobbernsteinsäureester oder Phenylasparaginester bestand, Es bildet nach der Destillation ein farbloses, unter gewöhnlichem Druck bei 213—214° siedendes Oel.

Das Hauptproduct der Reaction ist jedoch in dem in Aether unlöslichen Theil enthalten, es wurde mit schwach salzsäurehaltigem Wasser digerirt und dann mit kaltem Eisessig behandelt, wobei ein Theil in Lösung ging, der nach dem Verdunsten des Eisessigs aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde und dann den Schmelzpunkt 179—180° zeigte. Es ist nach seinen Eigenschaften das schon bekannte Anilidosuccindianilid (Phenylasparagindiphenylamid). — Der von dem Eisessig nicht gelöste Rückstand hat eine gelbe Farbe, ist in Alkohol viel schwieriger löslich, lässt sich jedoch aus sehr viel siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiren. Diese Verbindung ist bis jetzt unter den Producten der Einwirkung des Anilins auf Monobrombernsteinsäureester noch nicht beobachtet worden. Die neue Verbindung schmilzt constant unter Braunfärbung und Zersetzung bei 144° C. Die damit ausgeführten Analysen führen zu der Zusammensetzung $C_{18}H_{21}N_2O_3$, d. h. zu der des Monoanilidosuccinphenylaminsäureesters.

- I. 0.302 g Subst. gaben 0.769 g Kohlensäure und 0.181 g Wasser.
 II. 0.4181 g » » 1.072 g » » 0.240 g »
 III. 0.1462 g » » 12.6 ccm Stickstoff bei 22° C. und 751 mm Dr.
 IV. 0.1560 g » » 13.5 » » 24° C. » 745 » »

Ber. für $C_{18}H_{21}N_2O_3$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C_{12}	216	69.29	69.45	69.36	—
H_{21}	21	6.70	6.90	6.87	—
N_2	28	9.23	—	—	9.64
O_3	48	14.78	—	—	9.57
	313	100.00			

Der Monoanilidosuccinanilsäureester



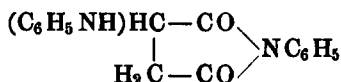
bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren schöne hellgelbe prismatische Krystalle mit glänzenden Flächen, welche genau bei 144° schmelzen, wobei Bräunung und Gasentwicklung beobachtet wird; er ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Säuren, unlöslich auch in anderen Lösungsmitteln. Beim Erwärmen mit Alkalien zersetzt er sich unter reichlicher Anilinbildung und Regeneration der Anilidosäure, reagirt neutral.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1796.

Diese Eigenschaften, die Analysen und der Umstand, dass die reine Verbindung beim weiteren Erhitzen mit einem Molekül Anilin am Steigerrohr auf 150° nach kurzer Zeit und leicht in Anilidosuccinid übergeht, bestätigen, dass wir es wirklich mit einem Ester der Phenylasparaginphenylaminsäure zu thun haben. Und das gelbe Aussehen der Verbindung lässt uns vermuthen, dass das bei der Einwirkung des Anilins auf Dibrombernsteinsäureester entstandene ähnlich gelbgefärbte Product ein analog gebildeter Dianilidosuccinphenylaminsäureester ist.

Unter den oben geschilderten Bedingungen wird diese Verbindung nur als untergeordnetes Nebenproduct, als Hauptproduct dagegen das Dianilid erhalten.

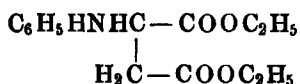
Wenn man jedoch die Menge des Anilins vermindert, so dass auf ein Molekül Monobrombernsteinsäureester nur etwa 3 Moleküle Anilin kommen, auch die Temperatur durch Erwärmen in einem Kochsalzbade niedriger hält, so wird eine bedeutend grössere Ausbeute an diesem Phenylaminsäureester erzielt. In diesem Falle war im ätherischen Filtrate als Begleiter des Phenylasparaginsäureesters noch eine weitere Verbindung, das Anilidosuccinid



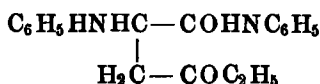
vom Schmelzpunkt $210-211^{\circ}$ nachzuweisen, welcher schon auf die verschiedenartigste Weise: durch Destillation des saueren äpfelsauren Anilins, des Maleinsäureanhydrids mit Anilin, durch Erhitzen von Asparagin und Anilin, von Maleinanil und Anilin, beim Kochen einer Maleinsäure- oder Monobrombernsteinsäure-Lösung mit Anilin erhalten worden und dessen Constitution von Anschütz und Wirtz genauer festgestellt wurde.

Wir haben die Beobachtung gemacht, dass die Menge des Anils stets in dem Maasse zunimmt, je längere Zeit die Einwirkung dauert.

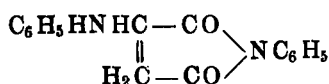
Die Reaction des Anilins auf den Monobrombernsteinsäureester verläuft somit in dem Sinne, dass zuerst Brom heraus- und der Rest $\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5$ dafür eintritt, den Phenylasparaginsäureester



bildend; bei mehr Anilin wird je nach der Temperatur und der Menge zunächst die eine Estergruppe angegriffen und in ein Anilid verwandelt, so dass ein Phenylaminsäureester



entsteht. Neben dieser Verbindung kann bei längerer Einwirkung Anilidosuccinanil



auftreten.

Bei noch grösserem Ueberschuss von Anilin und gesteigerter Temperatur wird als Hauptproduct das Dianilid der Anilidobernsteinsäure sich bilden.

Ueber die Einwirkung der beiden Naphtylamine, sowie des Phenylhydrazins auf Monobrombernsteinsäureester werden wir in Bälde weitere Mittheilungen machen.

Stuttgart, im Februar 1892.

Chemisches Labororium der techn. Hochschule.

97. C. Graebe und E. Gfeller: Ueber Oxydation des Acenaphtens.

(Eingegangen am 23. Februar.)

Anschliessend an frühere Untersuchungen im hiesigen Laboratorium haben wir die Oxydation des Acenaphtens von neuem studirt. Unsere Versuche betreffen erstens die Gewinnung von Naphtalsäure und zweitens die Charakterisirung der bei der Bildung dieser Säure auftretenden Nebenproducte. In reinem Zustand haben wir bisher das Acenaphtenchinon, ein Diketon, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_2$ und Acenaphtylen erhalten. Letzteres aber nur bei einigen wenigen Versuchen und in sehr geringer Menge.

Aus dem Verhalten des Acenaphtenchinons gegen Kalihydrat glauben wir die theoretisch nicht unwichtige Ansicht herleiten zu dürfen, dass ein und dasselbe Kohlenstoffatom nicht die beiden in Peri-Stellung befindlichen Wasserstoffatome des Naphtalins ersetzen kann.

Darstellung der Naphtalsäure.

Die Methode von Graebe und Veillon¹⁾, Oxydation des Acenaphtens mittelst Kaliumbichromat und Eisessig, ist von Herrn Dr. Anselm genauer ausgearbeitet worden und ist es ihm gelungen bei-

¹⁾ Diese Berichte XX, 659.