

Hierüber dürften die Entstehungsbedingungen des in Rede stehenden Esters Aufklärung geben.

Die Thatsache, dass der Anissäureester bei einer über 100° C. liegenden Temperatur sich bildet, lässt mit Wahrscheinlichkeit darauf schliessen, dass hier die α -Verbindung vorliegt, insofern auch das α -Dichlorhydrin, durch dessen Einwirkung auf Anissäure oder dessen Chlorid sich die Entstehung dieses Esters erklärt, hauptsächlich über 100° C. aus Salzsäure und Glycerin entsteht, während bei niedrigerer Temperatur fast nur die Bildung des β -Dichlorhydrins beobachtet wird.

Der Anissäure- α -Dichlorhydrinester bildet Krystallnadeln, welche meist sternförmig gruppirt sind, bei 74—76° C. schmelzen und in Wasser schwer, dagegen in Aether, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Durch Kochen mit verdünnter Alkalilösung ist derselbe schwer zersetzbar, zerfällt jedoch bei Erhitzung mit krystallisirtem Barythydrat oder heiss concentrirter Kalilauge unter Bildung von anissauren Salzen und Epichlorhydrin.

Berlin, den 15. Juni 1894.

305. D. Vorländer: Anilin und Isodibrombernsteinsäureester.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Zur Darstellung des Dianilinobernsteinsäureäthylesters gingen sowohl Gorodetzky und Hell¹⁾, als auch Lopatine²⁾ von dem bei 58° schmelzenden Dibrombernsteinsäureester aus.

Durch Einwirkung von Anilin auf den flüssigen Isodibrombernsteinsäureäthylester³⁾ entsteht kein isomerer, sondern der bekannte Dianilinobernsteinsäureester.

8 g Isodibrombernsteinsäureäthylester werden mit einem Ueberschuss von Anilin (15 g) und 10 ccm absolutem Alkohol 20 Stunden im Wasserbad erhitzt. Das Product giebt nach der Behandlung mit salzsäurehaltigem Wasser und Aether, der ein braunes Harz aufnimmt, eine reichliche Menge gelblicher Krystalle, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem absoluten Alkohol die Gestalt weisser, glänzender Nadeln erhalten. Diese schmelzen bei 149—150°, sind schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Chloroform und warmem Benzol und zeigen alle Eigenschaften des Dianilinobernsteinsäureäthylesters (Ausbeute 4 g).

1) Diese Berichte 21, 1795.

2) Compt. rend. 105, 230.

3) Pictet, diese Berichte 13, 1671.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}O_4N_2$.

Procente: C 67.42, H 6.74, N 7.86.

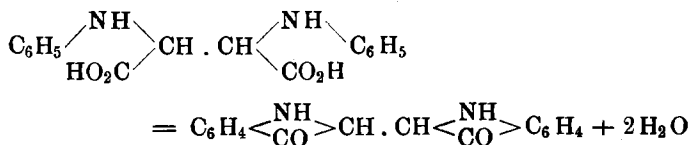
Gef. » » 67.43, » 7.10, » 7.99.

Die Aetherlösung enthält neben einem bräunlichen Harz einen gelb gefärbten Körper, dessen Reindarstellung nicht gelang, und der sich auch bei der Einwirkung von Anilin auf den festen Dibrombernsteinsäureester¹⁾ bildet. Diese Nebenproducte haben keine basischen Eigenschaften wie der Dianilinobernsteinsäureester und sind in concentrirter Salzsäure unlöslich.

Durch mehrstündiges Kochen des Esters mit alkoholischem Natriumhydroxyd gewinnt man das in Nadeln krystallisirende Natriumsalz. Verdünnte Schwefelsäure macht die Dianilinobernsteinsäure frei, die aus Eisessig in kleinen, vierseitigen Blättchen krystallisirt. Beim Erhitzen bräunt sich die Säure gegen 180° und schmilzt unscharf zwischen 190 und 202° ²⁾.

Sowohl für die Säure, als auch für den Ester ist es charakteristisch, dass man beim Erhitzen selbst weniger Decigramme mit Chlorzink und einigen Tropfen rauchender Salzsäure eine fuchsinrothe Schmelze erhält. Anilinoessigsäure giebt eine solche Reaction nicht.

Versuche, die Dianilinobernsteinsäure durch wasserentziehende Mittel entsprechend der Gleichung



in Indigo überzuführen, lieferten kein glattes Resultat. Rauchende Schwefelsäure (80 pCt.), welche die ähnliche Condensation bei der Anilinoessigsäure³⁾ so leicht veranlasst, versagt hier vollständig, ebenso Phosphorpentoxyd u. a. Dagegen habe ich mit schmelzendem Aetzkali unter 40—50 Versuchen dreimal Indigo erhalten, ohne die Bedingungen der Bildung feststellen zu können.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1796.

²⁾ Reissert, diese Berichte 26, 1763.

³⁾ Heymann, diese Berichte 24, 1476.