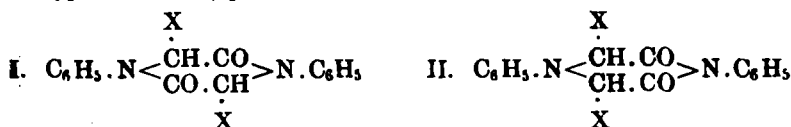


Dieser Befund ist insofern von grosser Bedeutung, als er zeigt, dass die Tendenz der NH_2 -Gruppe zwei Fettsäurereste für Wasserstoff einzutauschen, schon bei der Essigsäure weit geringer ist, als die analoge Tendenz der CH_2 - bzw. CNa_2 -Gruppe der Malon- und Acetessig-Ester. Es wird dadurch auch geradezu sicher, dass die interessanten, von O. Nastvogel¹⁾ aufgefundenen Isomerieen in der Gruppe der Diacipiperazine:



nicht im Sinne der in diesen Formeln veranschaulichten Structur-isomerie gedeutet werden dürfen, sondern dass es sich in diesen Fällen — die Zahl der Isomeren ist grösser, als die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome veranlassen können — um eine Erscheinung des asymmetrischen Stickstoffs oder um Configurationen des Piperazinringes im Sinne der früher von mir²⁾ discutirten Gleichgewichtslagen handelt.

Bei einem Theil der ausgeführten Versuche haben mich die HHrn. Dr. H. Guntrum und F. Blumfeld auf's Beste unterstützt.

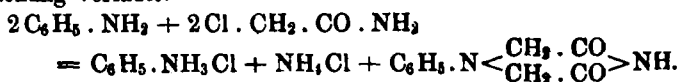
414. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XV. Das Anilin und die Bromfettsäureamide.

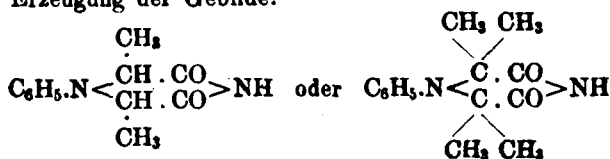
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 11. October.)

Ich habe früher³⁾ mitgetheilt, dass unter bestimmten Bedingungen die Reaction zwischen Anilin und Chloracetamid im Sinne folgender Gleichung verläuft:



Es war nach der dynamischen Hypothese zu erwarten, dass die analoge Erzeugung der Gebilde:

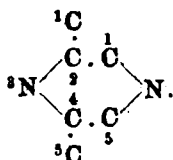


¹⁾ Diese Berichte 23, 2009—2025.

²⁾ l. c. 23, 1974.

³⁾ Diese Berichte 22, 1809.

auf Schwierigkeiten stossen würde, da der Zuwachs der Alkyle, in den »kritischen« Positionen 1:5 erfolgend, zur Vermehrung der Collisionen führen muss:



Um mit vergleichbaren Ingredientien zu arbeiten, wählte ich als Ausgangsmaterialien die gebromten Fettsäureamide und wiederholte zunächst die eingangs erwähnte Reaction mit Bromacetamid. Dabei stellte sich heraus, dass man den gleichen Verlauf wie mit Chloracetamid erzielen kann, dass aber die Bromverbindung schon bei niedrigerer Temperatur, als die Chlorverbindung reagirt, sodass die in der zweiten Reactionsphase eintretende Ringschliessung:



vermieden werden kann, wenn man, wie unten angegeben, für entsprechende Kühlung sorgt.

Bromacetamid, das Buchner und Papendieck¹⁾ aus Bromessigester und alkoholischem Ammoniak gewonnen haben (Schmp. 91°), wird vortheilhafter durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Benzollösung des Bromacetylbromids dargestellt. Die Trennung vom Bromammonium geschieht durch Extrahiren mit siedendem Benzol. Die Benzollösung liefert lange farblose Nadeln (Schmp. 88°), die zu weiterer Verwendung genügend rein sind.

1. 4.14 g Bromacetamid und 2.79 g Anilin wurden gemischt und langsam erwärmt. Als die Temperatur des Bades 70° erreicht hatte, trat freiwillig Temperaturerhöhung ein (bis 130°). Die Masse wurde sofort aus dem Bad genommen und unter Umrühren an der Luft bis 80° gekühlt. Dabei schieden sich reichlich Krystalle ab, und das Ganze nahm eine röthliche Farbe an. Sodann wurde noch während 10 Min. allmählich die Temperatur des Bades auf 100° gesteigert, wobei sich äussere und innere Temperatur gleich einstellten, sodass die Reaction als vollendet angesehen werden konnte. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde das Product vom Bromhydrat befreit und mit Zuhülfenahme von etwas Thierkohle gereinigt. Es resultirten schwach grau gefärbte, undurchsichtige Wärschen vom Schmp. 225°. Dieselben sind schwer löslich in Aether, heissem Alkohol, Benzol und Chloroform. Nach der Analyse lag das Phenyliminodiessigsäureamid vor: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$.

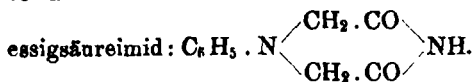
¹⁾ loc. cit. 25, 1160.

Ber. Procente: C 57.97, H 6.36.

Gef. » » 58.19, » 6.56.

Die Substanz giebt beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure eine tief blutrothe Färbung. Hierin gleicht sie, wie ein Versuch ergab, dem früher¹⁾ beschriebenen *o*-Tolylimidodiessigsäureamid.

2. Die Wiederholung des Versuchs wurde dahin abgeändert, dass, nachdem bei 70° die Reaction begonnen hatte, nicht gekühlt wurde, sodass die freiwillige Temperaturerhöhung bis 170° ging. Die nach dem Erkalten anschliessenden hellgelben Krystalle waren in heissem Wasser leicht löslich. Durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem 50-procentigem Alkohol wurde die Verbindung gereinigt und schmolz bei 159°. Sie erwies sich als das erwartete Phenyliminodiessigsäureimid:



Ber. Procente: N 14.74.

Gef. » » 14.50.

Der Körper färbt sich beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure nur gelb. Bei dem Umkrystallisiren wurden geringe Mengen beobachtet, deren Schmp. bis 188° hinauf ging; nach der Salpetersäureprobe (roth) waren dies Spuren des sub 1) beschriebenen Diamids.

Es tritt demnach der Rest des Acetamids auf alle Fälle unter den angegebenen Bedingungen zweimal in die Anilinmolekel ein, und bei höherer Temperatur findet Ringschluss zum Imid statt. Wie die folgenden Versuche zeigen, sind die Homologen des Bromacetamids zu dieser Reaction nicht zu gebrauchen, was im vollständigen Einklang mit den oben charakterisirten Forderungen meiner dynamischen Hypothese steht.

α-Brompropionsäureamid, Br. CH(CH₃).CO.NH₂.

Das Amid wurde von Hrn. Dr. N. Mintz in analoger Weise, wie oben beim Bromacetamid angegeben, dargestellt. Aus Benzol krystallisiren grosse und kleine Blättchen, aus Alkohol platte Nadeln. In Aether und Chloroform ist der Körper in der Hitze gut löslich. Schmp. 123°.

Ber. Procente: N 9.21, Br 52.63.

Gef. » » 9.49, » 52.33.

Hr. stud. Schischkow stellte mehrere Versuche an, von denen die folgenden zwei beschrieben werden sollen:

3) 1 g Amid und 0.6 g Anilin werden gemischt und erwärmt. Bei 75–80° löst sich das Amid in der Base, die Temperatur steigt auf 98°, es scheiden sich Krystalle aus. Es wurde nun abgekühlt.

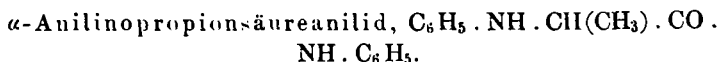
¹⁾ Diese Berichte 25, 2279.

und die Masse aus heissem Wasser umkrystallisirt. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurden bromfreie schiefwinklige Tafeln erhalten, welche bei 144° schmolzen. Löslichkeitsvergleich und Analyse ergaben, dass das α -Anilinopropionsäureamid $C_6H_5 \cdot NH \cdot HC(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ vorlag, welches schon von F. Tiemann und R. Stephan¹⁾ aus dem entsprechenden Nitril dargestellt worden ist.

Ber. Procente: N 17.07.

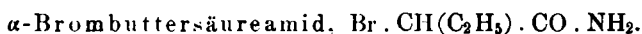
Gef. » » 16.74.

4. Bei einem anderen Versuch wurden die Componenten auf 180° erhitzt. Durch Behandeln mit Alkohol und Aether wurde vom Anilimbromhydrat eine Substanz getrennt, welche bei 125° schmolz und sich als identisch erwies mit dem von O. Nastvogel²⁾ aus Anilinopropionsäure und Anilin dargestellten



Analyse: Ber. Procente: N 11.67.

Gef. » » 11.70.



Das von Hrn. Dr. N. Mintz dargestellte Präparat krystallisirt aus Benzol in farblosen durchsichtigen Blättchen, aus Aceton in Nadeln, ist in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich und schmilzt bei 112° .

Analyse: Ber. Procente: N 8.43, Br 48.19.

Gef. » » 8.53, » 48.61.

Hr. stud. Burmeister studirte unter mehrfach abgeänderten Bedingungen die Umsetzung mit Anilin. Es resultirte stets dasselbe Product, so dass ich mich auf die Wiedergabe eines Versuches beschränke.

5. 10 g Base und 10 g Amid wurden langsam erhitzt. Bei $55\text{--}65^{\circ}$ löste sich das Amid auf. Von 80° begann freiwillige Temperaturerhöhung unter Ausscheidung von Krystallen. Bei 110° trat wieder Verflüssigung ein. Nachdem im Ganzen $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 130° erhitzt worden war, wurde die Reaktionsmasse mit Wasser ausgekocht. Die Auskochungen lieferten schwach rosaroth gefärbte Krystallblättchen, die durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurden. Ihre Menge betrug 6.59. Im Filtrate konnte Bromammonium in geringer Menge nachgewiesen werden. Der erhaltene Körper schmolz bei 123° und erwies sich nach Aussehen,

¹⁾ Diese Berichte 15, 2035.

²⁾ l. c. 22, 1793.

Löslichkeitsverhältnissen und Analyse als das von L. Seider¹⁾ aus dem Anilinobuttersäurenitril dargestellte

α -Anilinobuttersäureamid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 67.41, H 7.86, N 15.73

Gef. » » 66.81. » 7.87, » 15.50.

Das dem sub 4 erwähnten Anilid entsprechende Product konnte weder bei obigem Versuch noch auch bei höherer Temperatur erhalten werden, scheint sich also, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge zu bilden.

α -Bromisobuttersäureamid, $Br \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$.

Die aus dem Säurebromid und Ammoniakgas von Herrn Dr. N. Mintz dargestellte Verbindung erwies sich als identisch mit dem von mir früher²⁾ aus dem Aethylester erhaltenen Amid, Schmp. 148°. Aus Chloroform krystallisirten durchsichtige, farblose, schiefwinkelige Prismen.

Analyse: Ber. Procente: C 28.92, H 4.82, N 8.43, Br 48.19

Gef. » » 28.01, » 4.89, » 8.32, » 48.66.

6. Herr stud. Kowarsky verfolgte die Einwirkung von Anilin. Eine grössere, unter verschiedenen Bedingungen durchgeführte Versuchsreihe ergab, dass auch bei höherer Temperatur (170°) lediglich das Brom, nicht aber das Amidoradical ersetzt wurde. Bei 130° begann die freiwillige Umsetzung bei Anwendung gleicher Mengen der Ingredientien.

Es resultirten beim Auskochen der Reaktionsmasse mit Wasser und mehrfachem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle farblose kurze Prismen. Dieselben schmolzen bei 136°, waren in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff schwer, in heissem Wasser, Aether, Ligroin, in kaltem Chloroform, Aceton und in Mineralsäuren gut löslich.

Die Analyse zeigt, dass ein Anilinoisobuttersäureamid vorliegt.

Analyse: Ber. Procente: C 67.41, H 7.86, N 15.73

Gef. » » 67.37, » 7.96, » 15.89.

Ich halte das Amid für die β -Verbindung:

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$,

da sie unzweifelhaft identisch ist mit dem von F. Tiemann³⁾ aus Anilinoisobuttersäurenitril erhaltenen Amid (Schmp. 137°). Das erwähnte Nitril hat bekanntlich F. Tiemann in eine Anilinoisobutter-

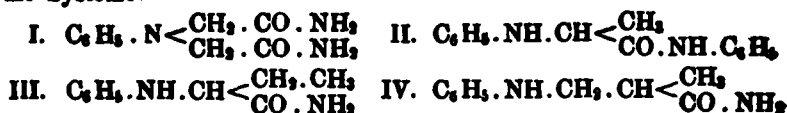
¹⁾ Diese Berichte 25, 2036.

²⁾ l. c. 24, 1044.

³⁾ Diese Berichte 15, 2042.

säure übergeführt, für welche ich früher¹⁾ die Constitution einer β -Säure nachgewiesen habe.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche zeigen, dass der Einfluss der im Fettsäurerest der gebromten Säureamide vorhandenen Alkyle sich ganz in demselben Sinne äussert, wie bei der Verkettung von Anilin mit den α -Bromfettsäureestern. Es erscheinen begünstigt die Systeme:



Unbegünstigt dagegen zur Darstellung auf dem oben eingeschlagenen Weg:



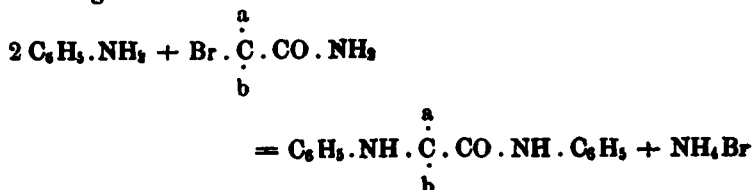
Für das Verständniss des Verhältnisses von IV. zu VI. muss an das früher schon über die »intermolekularen Umlagerungen« Gesagte²⁾ erinnert werden. Der Unterschied zwischen II. und V. aber bekräftigt auf's Neue die Collision der Positionen 1:5 und 1:6. Zählt man vom Methyl aus, so endigt bei II. die eine Verzweigung mit Phenyl in Position 4, die andere in 5, bei V. aber die eine in 5 und die andere in 6.

415. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XVI. Die Bildung von Säureaniliden.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 11. October.)

Nachdem sich, wie die vorstehende Mittheilung zeigt, ergeben hatte, dass die Bildung von Aniliden der Anilino fettsäuren nach der Gleichung



nur stattfindet, wenn $a = \text{CH}_3$ und $b = \text{H}$ ist, nicht aber, wenn $a = \text{C}_2\text{H}_5$ oder a und $b = \text{CH}_3$, war es interessant zu erfahren, ob

¹⁾ C. A. Bischoff und N. Mintz l. c. 25, 2328.

²⁾ Bischoff-Walden, Handbuch der Stereochemie 773 ff.