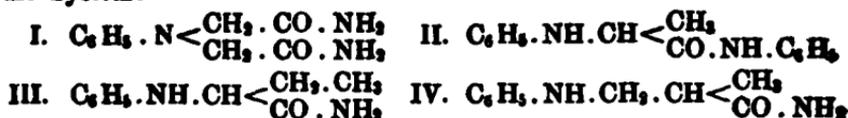


säure übergeführt, für welche ich früher<sup>1)</sup> die Constitution einer  $\beta$ -Säure nachgewiesen habe.

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  $\alpha$ -Bromfettsäureestern. Es erscheinen begünstigt die Systeme:



Unbegünstigt dagegen zur Darstellung auf dem oben eingeschlagenen Weg:



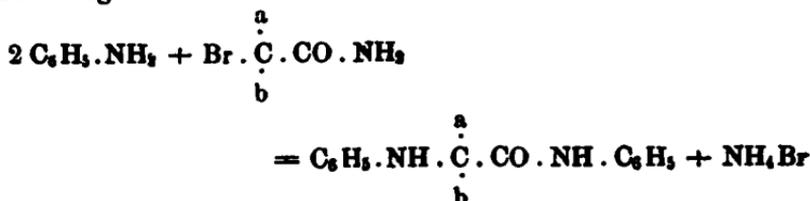
Für das Verständniss des Verhältnisses von IV. zu VI. muss an das früher schon über die »intermolekularen Umlagerungen« Gesagte<sup>2)</sup> erinnert werden. Der Unterschied zwischen II. und V. aber bekräftigt auf's Neue die Collision der Positionen 1:5 und 1:6. Zählt man vom Methyl aus, so endigt bei 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

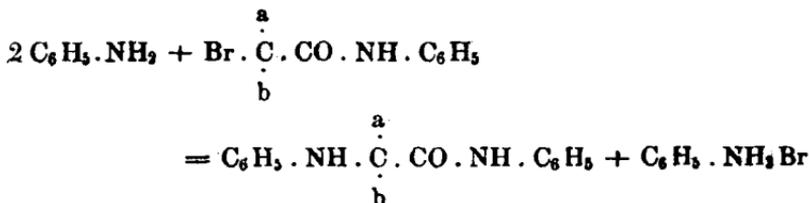


nur stattfindet, wenn  $a = \text{CH}_3$  und  $b = \text{H}$  ist, nicht aber, wenn  $a = \text{C}_2\text{H}_5$  oder  $a$  und  $b = \text{CH}_3$ , war es interessant zu erfahren, ob

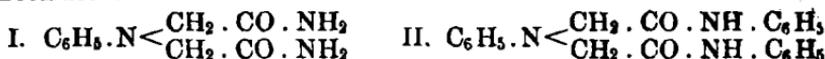
<sup>1)</sup> C. A. Bischoff und N. Mintz l. c. 25, 2328.

<sup>2)</sup> Bischoff-Walden, Handbuch der Stereochemie 773 ff.

Ähnliche Unterschiede auch bei der Anwendung der  $\alpha$ -Bromfettsäureanilide an Stelle der Amide zu Tage treten würden, oder ob, wenn von vornherein eine Anilidogruppe in der Molekel vorhanden ist, der Ersatz des Broms durch die zweite Anilidogruppe keinen Schwierigkeiten mehr begegnet. Es konnten in der That aus den Aniliden nach dem Schema:



die gesuchten Körper erhalten werden. Im Sinne meiner dynamischen Hypothese bedeutet dieser Befund, dass die Eliminirung des Broms leichter erfolgt, als die des Amidoradicals, sodass die am Schlusse der vorigen Abhandlung angedeuteten »Collisionen« durch die Tendenz des Anilins, sich mit Bromwasserstoff zu verbinden, überwunden werden. Ich werde ferner zeigen, dass das abweichende Verhalten des Bromacetamids gegenüber dem Brompropionamid kein Analogon bei den entsprechenden Aniliden findet. Denn bei der Umsetzung des Bromacetamids hatte sich das Disubstitut I



gebildet, bei der Verwendung des Anilides aber kam es nicht zur Bildung des Productes II (Schmp. 218°<sup>1)</sup>), sondern es entstand lediglich das bisher auf anderen Wegen<sup>2)</sup> erhaltene Monosubstitut:

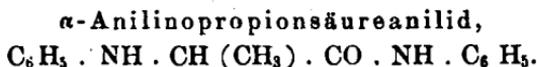
Anilinoessigsäureanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   
vom Schmp. 111°.

1. Hr. stud. Meyerowitz beobachtete, dass sowohl gleiche Molekeln Anilin und Bromacetanilid (Schmp. 130°) als auch 2 Mol. Base auf 1 Mol. Anilid dasselbe Product lieferten, nur blieb im ersteren Falle viel Bromacetanilid unangegriffen. Die Temperatur des Oelbades wurde allmählich auf 160° gesteigert, ohne dass das in die Reactionsmasse gesenkte Thermometer eine freiwillige Temperaturerhöhung anzeigte. Der Quecksilberfaden blieb auf 130° stehen. Nach 2-stündigem Erhitzen wurde durch wiederholtes Auskochen mit Wasser das Anilinbromhydrat entfernt, hierauf der Rückstand mit 50-procentigem Alkohol in der Hitze fractionirt ausgezogen. Hieraus ergaben sich beim Eindampfen und Stehenlassen lange, weisse Nadeln, die umkrystallisirt den Schmp. 111° besaßen und sich als identisch mit Anilinoessigsäureanilid erwiesen.

<sup>1)</sup> A. Hausdörfer, diese Berichte 22, 1200.

<sup>2)</sup> Vgl. Beilstein, Handbuch II, 428.

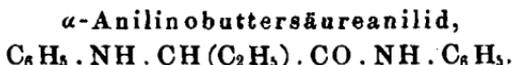
2. 10 g  $\alpha$ -Brompropionsäureanilid (Schmp. 99°) und 7.6 g Anilin wurden von Hrn. stud. Jasienski 3 Stunden auf 110° erbitzt. Die Umsetzungstemperatur liegt zwischen 100 und 105°. Die entstandene feste Masse wurde in heissem Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser das neue Product ausgefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus den combinirten genannten Lösungsmitteln war das in Nadeln anschliessende Präparat rein, Schmp. 126–127°. Der Körper erwies sich als identisch mit dem von O. Nastvogel<sup>1)</sup> aus Anilinopropionsäure und Anilin dargestellten und dem in der vorhergehenden Mittheilung erwähnten



Ber. Procente: C 74.68, H 7.05, N 11.61.

Gef. » » 74.89, » 6.64, » 11.61.

3. In analoger Weise, wie zuvor beschrieben, wurde Anilin mit  $\alpha$ -Brombuttersäureanilid (Schmp. 98°) umgesetzt. Auch hier geschah die Aufarbeitung durch Verwendung von Alkohol und Wasser, doch musste fractionirt gefällt werden, um geringe Mengen Oel zu entfernen und Thierkohle zu Hilfe genommen werden, um die Färbung zu beseitigen. Die schliesslich erhaltenen, farblosen Nadeln schmolzen bei 91–92° und erwiesen sich als das gesuchte



Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 7.09, N 11.02.

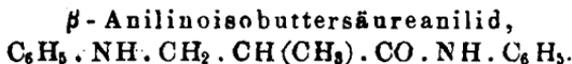
Gef. » » 74.89, » 7.06, » 11.05.

Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Eisessig gut, in Ligroin schwer löslich. Hr. stud. Gerson führte die folgenden Versuche durch.

4.  $\alpha$ -Bromisobuttersäureanilid (Schmp. 81°) wurde mit 2 Mol. Anilin erhitzt. Bei 23° begann die Masse sich zu verflüssigen, von 68° stieg die Temperatur rapid bis auf 100°, weiterhin langsam auf 148°, fiel schliesslich, trotzdem die Temperatur des Bades bis 160° gesteigert wurde, allmählich auf 133°, wo sie ziemlich constant blieb. Nach 2½ Stunden wurde die kirschroth gefärbte Masse in 98-procentigem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Die Menge der so erhaltenen, schwach rosa gefärbten Krystalle betrug 81 pCt. der theoretisch berechneten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden grosse, tafelförmige Krystalle erhalten, die bei 155° schmolzen. Aus den Mutterlaugen ergab sich nur eine geringe Menge etwas niedriger schmelzender Krystalle. Das Hauptreactionsproduct ist in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1794.

concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure, in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton namentlich in der Hitze leicht, in Wasser, Benzol und Ligroin schwer löslich.

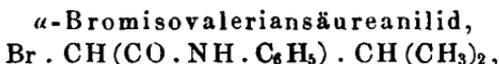


Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 7.09, N 11.02.  
Gef. » » 75.15, » 7.09, » 12.11.

Um zu eruiern, ob die Verkettung, wie nach den anderweitigen Erfahrungen zu erwarten war, auch hier in der  $\beta$ -Stellung (intermolekulare Umlagerung) vor sich gegangen war, wurde das Präparat in Amylalkohol gelöst und mit der  $1\frac{1}{2}$  Atomen entsprechenden Menge Natriummetall versetzt. Nach zweistündigem Kochen wurde die Flüssigkeit eingedampft, der Krystallbrei mit Aether gewaschen und das hinterbleibende Natriumsalz in wässriger Lösung fractionirt durch verdünnte Salzsäure zersetzt. Die durch Ausschütteln mit Aether gewonnene Säure wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol, sowie durch Fällung mittels Ligroin aus Benzollösung gereinigt. Sie schmolz gegen  $180^\circ$  und dürfte daher nicht die  $\alpha$ - (Schmp.  $142^\circ$ ), sondern die  $\beta$ -Anilinoisobuttersäure (Schmp.  $184\text{—}185^\circ$ ) sein. Zur weiteren Aufklärung dieser Frage wurde reine  $\beta$ -Säure (6 g), die nach dem früheren Verfahren<sup>1)</sup> dargestellt worden war, durch  $2\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen auf  $170^\circ$  mit 3.3 g Anilin in ihr Anilid verwandelt. Dasselbe erwies sich (Schmp.  $155^\circ$ ) als identisch mit dem beschriebenen, für das mithin die oben gegebene Structur als erwiesen angesehen werden muss.

Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 7.09.  
Gef. » » 75.85, » 7.49.

5. Hr. stud. Lisnewsky stellte aus 24.4 g  $\alpha$ -Bromisovaleriansäurebromid und 18.6 g Anilin in Benzollösung mit einer Ausbeute von 23.5 g (ber. 25.6 g) das



dar. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmolz der Körper bei  $116^\circ$  und stellte zu Blättchen vereinigte Nadeln dar.

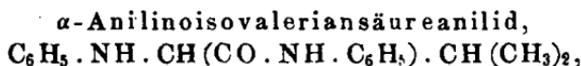
Analyse: Ber. Procente: Br 31.25.  
Gef. » » 31.26.

Die Einwirkung von Anilin (10.2 g) auf das Anilid (7.44 g) begann bei  $140^\circ$ . Diese Temperatur hielt sich in der Reaktionsmasse constant, als das Oelbad bis  $190^\circ$  weiter erhitzt wurde. Nach einstündigem Erhitzen wurde die erkaltete Masse zuerst mit kaltem,

<sup>1)</sup> C. A. Bischoff und N. Mintz, diese Berichte 25, 2328.

dann mit heissem Wasser behandelt, sodann der Rückstand fractionirt mit verdünntem Alkohol ausgekocht. Aus diesen Auskochen schieden sich röthlich gefärbte Krystalle ab, die öfters aus Alkohol umkrystallisirt werden museten, bis sie farblos wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 105—106°. Die Ausbeute betrug 7.4 g (ber. 10.6 g). Der Körper war schwer löslich in Wasser, Ligroin, Alkali, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, sowie in heissen verdünnten und in kalten concentrirten Mineralsäuren.

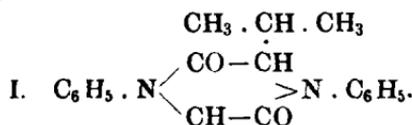
Nach der Analyse liegt das



vor.

Analyse: Ber. Procente: C 76.12, H 7.46, N 10.45.  
Gef. » » 76.01, 76.23, » 7.50, 7.45, » 10.69.

Es wurde weiter die Einwirkung von alkoholischem Kali auf das zuvor beschriebene  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureanilid verfolgt. Nach früheren Erfahrungen <sup>1)</sup> konnte entweder das Piperazinderivat (I) oder, falls die Isopropylgruppen hier analoge Hindernisse hervorriefen wie beim Bromisobuttersäureanilid, ein Oxy(II)- bzw. Aethoxy(III)-Derivat entstehen:

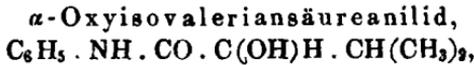


25.7 g  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureanilid, in 100 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 5.6 g Kali in 40 ccm Alkohol gelöst, vermischt und im Wasserbad erhitzt. Bei 78° begann die Abscheidung von Bromkalium. Nach einstündigem Kochen wurde das Salz abfiltrirt, das Filtrat im Vacuum eingeeengt und der Krystallisation überlassen. Die Abscheidungen erwiesen sich nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser als das Ausgangsmaterial, Schmp. 116°. Bromgehalt 31.30 pCt. (ber. 31.25).

Die Mutterlauge der Krystalle hinterliess ein Oel; da dasselbe nicht krystallisiren wollte, wurde es in Aether gelöst, Spuren von Bromkalium wurden abfiltrirt und die nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibende ölige Masse im Vacuum destillirt. Die Hauptmenge ging (b = 40 mm) zwischen 175 und 200° als schwach gelbes

<sup>1)</sup> A. Tigerstedt, diese Berichte 25, 2919.

Liquidum über, welches bald zu farblosen Krystallen erstarrte. Die Ausbeute betrug 14.18 g. Gereinigt wurde der Körper durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin. Die bei 133° schmelzenden feinen Nadeln sind nach der Analyse



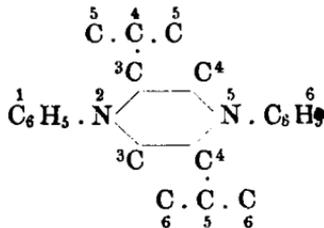
welches mithin, in 72 pCt. der berechneten Menge entstanden, das Hauptproduct der Reaction war.

Analyse: Ber. Procente: C 68.39, H 7.77, N 7.25.

Gef. » » 68.60, » 8.03, » 7.44.

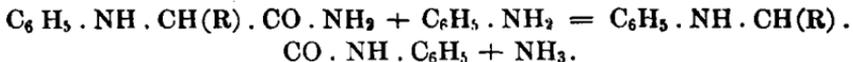
Die Substanz ist schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich, namentlich in der Hitze, in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

Ein Piperazin war offenbar nicht entstanden. Das Ausbleiben des Ringschlusses möchte ich auf die aus der folgenden Bezifferung ersichtlichen Collisionen 1:5 und 1:6 zurückführen.



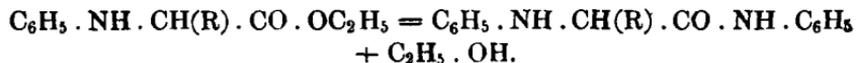
Im Anschluss an diese Versuche seien noch einige Ergebnisse mitgeteilt, welche die Bildung von Säureaniliden bei der Combination von Anilin mit den Säure-Amiden, -Aethylestern und mit einigen freien Säuren illustriren.

6. Herr stud. Seskis erhitzte je 10 g des oben beschriebenen  $\alpha$ -Anilinopropionsäureamids (I) und des  $\alpha$ -Anilinobuttersäureamids (II) mit molekularen Mengen Anilin und bestimmte die bei den einzelnen Temperaturintervallen auftretenden Ammoniakmengen:



Aus dem Zahlenmaterial ergibt sich u. A., dass wenn  $\text{R} = \text{CH}_3$ , etwas mehr als 33 pCt., wenn  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  ungefähr 25 pCt. des Amides im Sinne obiger Gleichung reagiren.

7. Herr stud. Karpinski verglich systematisch die Einwirkung von Anilin auf  $\alpha$ -Anilino-essig- ( $\text{R} = \text{H}$ ), -propion- ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) und -normalbuttersäureäthylester ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ):



Die Ausbeuten konnten allerdings wegen der etwas umständlichen Aufarbeitungsmethode nicht genau bestimmt werden. Es zeigte sich aber, dass 60 g Anilinoessigester mit 30 g Anilin nach vierstündigem Erhitzen im Autoclaven auf 180° etwa 27 pCt. der theoretischen Menge an Anilinoacetanilid, Schmp. 110°, lieferten.

Analyse: Ber. Procente: N 12.41.

Gef. » » 12.44.

Beim Anilinopropionester (30 g) war die Umsetzung mit Anilin (15 g) erst durch sechsstündiges Erhitzen im Autoclaven auf 220° soweit zu erzielen, dass aus der im Vacuum fractionirt destillirten Reaktionsmasse und zwar in den bei 62 mm zwischen 210–270° übergehenden Antheilen das erwartete Anilinopropionsäureanilid, Schmp. 126°, in geringer Menge isolirt werden konnte.

Analyse: Ber. Procente: N 11.66.

Gef. » » 11.72.

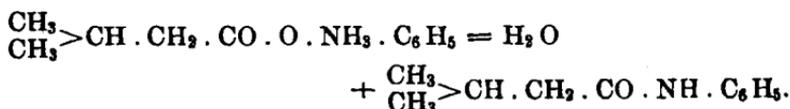
Beim Anilinobuttersäureester endlich lieferten 40 g Ester mit 19 g Anilin in der oben beschriebenen Weise im Autoclaven erhitzt bei der zweiten Rectification unter 62 mm nur einige bald erstarrende Tropfen zwischen 210–270°, sodass von einer Bildung des Anilinobuttersäureanilids hier füglich nicht gesprochen werden kann. Die Verkettungsreaction hat also hier, wie bei den in der XV. Mittheilung beschriebenen Umsetzungen schon ihre Grenze erreicht, wenn CH<sub>3</sub> durch C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ersetzt wird.

8. Schliesslich möchte ich hier aus einem grösseren, von Hrn. stud. Liebers beobachteten Zahlenmaterial vorläufig mittheilen, dass die Grenze der Anilidbildung aus Säure und Anilin, d. h. durch Wasserabspaltung aus den primär entstehenden Anilinsalzen in folgender Reihe erreicht wird, wenn man vergleichbare Mengen der Componenten eine Stunde auf 100° erhitzt.

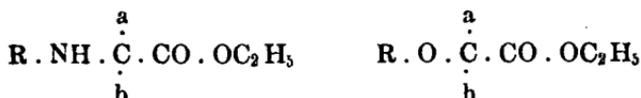
	pCt.		pCt.		pCt.
H. CO	97.3				
CH <sub>3</sub> . CO	19.4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . CO	0	HO. CH <sub>2</sub> . CO	41.4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . CO	11.0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . CH <sub>2</sub> . CO	0	HO. CH(CH <sub>3</sub> ). CO	28.5
n. C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . CO	6.5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> . CO	0	HO. CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ). CO	20.9
n. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> . CO	5.4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:CH. CO	0	HO. CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ). CO	16.2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . CH. CO	4.4			HO. C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . CO	7.1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH. CH <sub>2</sub> . CO	0.0				

Es ergibt sich darnach, dass Hydroxyl begünstigend, Phenyl im Vergleich zu Methyl verzögernd wirkt und dass, wie auch bei anderen Reactionen beobachtet, Verzweigungen im Alkylradical gleichfalls ungünstig auf den Uebergang der Kohlenstoff-Sauer-

stoff-Stickstoffkette in die stabilere Kohlenstoff-Stickstoffkette einwirken.



Denkt man sich die stabilere letzte Form als eine in den Schwingungsbahnen ihrer Bestandtheile mehr fixirte, so gewinnt es den Anschein, als ob das erstere Gebilde (Salz) dem Schwingungsbestreben der beiden Methylene in analogen Raumtheilen dadurch besser gerecht wird, dass in der zu Methyl »kritischen Position« 5 sich hier das nur zweiwerthige Sauerstoffatom befindet. Ob sich die damit angedeutete Idee, die »Werthigkeit« in Beziehung zu bringen zu den von den Atombahnen beanspruchten Raumantheilen als fruchtbar erweisen kann, müssen weitere Versuche ergeben, die ich zunächst auf den Vergleich von Kohlenstickstoff- mit Kohlensäureketten der Typen



ausgedehnt habe.

#### 416. J. Gadamer: Ueber das Sinigrin.

[Mittheilung aus dem pharm.-chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 12. October.)

Unter Hinweis auf die ausführliche Mittheilung im Archiv der Pharmacie 1897, 44 — 83 über das Glucosid des schwarzen Senfsamens, Sinigrin, soll im Nachstehenden ein kurzer Bericht über dasselbe bezüglich seiner chemischen Natur erstattet werden.

Die von Will und Körner<sup>1)</sup> stammende Formel des Sinigrins  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NS}_2\text{KO}_{10}$  enthält noch ein Molekül Krystallwasser, welches bei  $100^\circ$  nicht entweicht, wohl aber bei anhaltendem Trocknen in vacuo bei  $98.5^\circ$ , ohne dass eine wesentliche Veränderung der Substanz einträte. Dem Sinigrin kommt daher, wie durch zahlreiche Analysen bestätigt wird, die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NS}_2\text{KO}_9 + \text{H}_2\text{O}$  zu. Demgemäss erfolgt dessen Spaltung unter dem Einfluss von Myrosin unter Aufnahme eines Moleküls Wasser. Das Sinigrin erfährt also wie alle Glucoside Hydrolyse und ist ein esterartiger Körper.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 125, 260 ff.