

0.2003 g Sbst.: 0.4951 g CO<sub>2</sub>, 0.1253 g H<sub>2</sub>O. — 0.2043 g Sbst.: 21.6 ccm N (20°, 755 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.24, H 6.89, N 12.07.

Gef. » 67.43, » 6.95, » 12.01.

Phenylbenzylhydantoïn, 
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$$

Die entsprechende Hydantoïnsäure, welche aus Phenylisocyanat und dem activen Phenylalanin entsteht, ist schon in der vorhergehenden Abhandlung von E. Fischer und mir (S. 2386) beschrieben worden. Der Racemkörper wird unter denselben Bedingungen und mit derselben Ausbeute erhalten und schmilzt gegen 182° unter Zersetzung.

Für die Umwandlung in das Hydantoïn wurde die Substanz wegen ihrer Schwerlöslichkeit mit der 400-fachen Menge verdünnter Salzsäure (1.124) 1/2 Stunde lang gekocht. Beim Erkalten fiel dann das Hydantoïn in Nadeln aus, welche in heissem Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit Wasser gefällt wurden. Wenn die salzsauren Mutterlaugen verarbeitet werden, so ist auch hier die Ausbeute fast quantitativ. Für die Analyse war bei 100° getrocknet:

0.2028 g Sbst.: 0.5370 g CO<sub>2</sub>, 0.0985 g H<sub>2</sub>O. — 0.2071 g Sbst.: 19.1 ccm N (20°, 757 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.18, H 5.26, N 10.45.

Gef. » 72.21, » 5.39, » 10.53.

Die Substanz schmilzt bei 173—174° (corr.). Sie bildet schöne Nadeln, welche in Wasser sehr wenig, in heissem Alkohol und Aceton recht leicht löslich sind.

### 385. F. D. Chattaway und K. J. P. Orton: Notizen über einige Aniline und Anilide.

(Eingegangen am 1. August.)

*o*-Chlor-formanilid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl.NH.CHO,

lässt sich darstellen durch mehrstündiges Kochen von *o*-Chloranilin mit 90-procentiger Ameisensäure. Es ist in allen Solventien, mit Ausnahme von Wasser und Ligroïn, leicht löslich; aus Letzterem krystallisirt es in Plättchen vom Schmp. 77°.

0.1860 g Sbst.: 0.1738 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>ONCl. Ber. Cl 22.79. Gef. Cl 23.1.

*o*-Chlor-benzanilid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl.NH.CO C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode aus *o*-Chloranilin dargestellt. Es ist in allen Solventien, ausgenommen Wasser

und **Ligroïn**, leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich in langen Nadeln ab, welche bei  $99^{\circ}$  schmelzen.

0.1668 g Sbst.: 0.105 g AgCl.

$C_{13}H_{10}ONCl$ . Ber. Cl 15.33. Gef. Cl 15.56.

*o*-Brom-formanilid,  $C_6H_4Br.NH.CHO$ ,

wurde wie das Chlorderivat dargestellt, dem es äusserst ähnlich ist. Schmp.  $87^{\circ}$ .

0.1812 g Sbst.: 0.1713 g AgBr.

$C_7H_5ONBr$ . Ber. Br 39.97. Gef. Br 40.23.

3.5-Dibrom-formanilid,  $C_6H_3Br_2.NH.CHO$ ,

entstand beim Erhitzen von 3.5-Dibromanilin mit 90-procentiger Ameisensäure; es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei  $100^{\circ}$  und ist in allen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroïn, leicht löslich.

0.2237 g Sbst.: 0.3011 g AgBr.

$C_7H_5ONBr_2$ . Ber. Br 57.33. Gef. Br 57.28.

3.5-Dibromacetanilid,  $C_6H_3Br_2.NH.COCH_3$ ,

bildet sich aus Anilin und Acetanhydrid in heftiger Reaction. Aus Alkohol scheiden sich lange, weisse Nadeln ab, die bei  $231^{\circ}$  schmelzen. Mässig löslich in Alkohol und Essigsäure, wenig löslich in Chloroform und Benzol.

0.1771 g Sbst.: 0.2308 g AgBr.

$C_8H_7ONBr_2$ . Ber. Br 55.59. Gef. Br 55.46.

3.5-Dibrom-benzanilid,  $C_6H_3Br_2.NH.COC_6H_5$ ,

wurde aus 3.5-Dibromanilin nach der Methode von Schotten-Baumann gewonnen. Es ist mässig löslich in Essigsäure und Alkohol, aus welchem es in kurzen, dicken Prismen krystallisirt, die bei  $169^{\circ}$  schmelzen.

0.2208 g Sbst.: 0.2329 g AgBr.

$C_{13}H_9ONBr_2$ . Ber. Br 45.05. Gef. Br 44.59.

2-Brom-4-chlor-anilin,  $C_6H_3ClBr.NH_2$ ,

ist erhältlich durch Hydrolyse des entsprechenden Anilids mit Schwefelsäure in Gegenwart von Alkohol. Nach dem Zusatz caustischer Soda wird das Product mit Wasserdampf destillirt und aus Ligroïn (Sdp.  $50-80^{\circ}$ ), in welchem es gut löslich ist, umkrystallisirt. Es bildet lange, weisse, seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei  $69^{\circ}$  und siedet unter 20 mm Druck bei  $127^{\circ}$ .

0.2166 g Sbst.: 0.3465 g AgCl + AgBr = 0.2258 g Ag.

$C_6H_5NClBr$ . Ber. Cl 17.17, Br 38.72.

Gef. » 17.16, » 38.55.

2-Brom-4-chlor-acetanilid,  $C_6H_3ClBr.NH.COCH_3$ ,

entsteht durch intramolekulare Umlagerung von Acetylbromamino-4-chlorbenzol. Die Substanz scheidet sich aus Alkohol, in welchem sie sehr löslich ist, in Rhomben ab, die häufig wie Würfel aussehen und bei  $137^{\circ}$  schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigsäure.

0.3024 g Sbst.: 0.3965 g AgCl + AgBr = 0.2583 g Ag.

$C_6H_7ONClBr$ . Ber. Cl 14.26, Br 32.17.

Gef. » 14.02, » 31.71.

2-Chlor-4-brom-acetanilid,  $C_6H_3ClBr.NH.COCH_3$ ,

bildet sich aus Acetylchloramino-4-brombenzol, gleicht in der Krystallform der zuletzt beschriebenen Verbindung sehr, ist aber in Alkohol u. s. w. viel weniger löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei  $151^{\circ}$ .

0.3167 g Sbst.: 0.4213 g AgCl + AgBr = 0.2748 g Ag.

$C_6H_7ONClBr$ . Ber. Cl 14.26, Br 32.17.

Gef. » 14.35, » 31.92.

Bei der Hydrolyse dieses Anilids entsteht das 2-Chlor-4-brom-anilin, welches Fittig und Büchner<sup>1)</sup> durch Chloriren von *p*-Brom-anilin erhalten haben. Wir fanden den Schmp.  $73^{\circ}$ , während die genannten Autoren  $69.5^{\circ}$  angaben.

0.217 g Sbst.: 0.347 g AgCl + AgBr = 0.226 g Ag.

$C_6H_5NClBr$ . Ber. Cl 17.17, Br 38.72.

Gef. » 17.05, » 38.71.

2-Brom-4-nitro-acetanilid,  $C_6H_3Br(NO_2).NH.COCH_3$ ,

lässt sich darstellen durch Erhitzen von in Essigsäure gelöstem 2-Brom-4-nitro-anilin mit der berechneten Menge Acetylchlorid auf  $130^{\circ}$ . Es ist in allen organischen Solventien leicht löslich und wird am besten aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisiert, aus welcher es in gelben, vierseitigen Prismen anschießt, die von Domen begrenzt werden, welche einen sehr spitzen Winkel bilden. Schmp.  $129^{\circ}$ .

0.2024 g Sbst.: 0.1468 g AgBr.

$C_8H_7O_3N_2Br$ . Ber. Br 30.85. Gef. Br 30.86.

2.6-Dibrom-4-nitro-acetanilid,  $C_6H_2Br_2(NO_2).NH.COCH_3$ ,

liess sich darstellen durch Erhitzen von 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin mit der berechneten Menge Acetylchlorid in Essigsäure auf  $130^{\circ}$ . Es krystallisiert in schwach gelblichen, durchsichtigen Prismen vom Schmp.  $234^{\circ}$  und ist in kalten Solventien sehr wenig löslich.

0.2157 g Sbst.: 0.2408 g AgBr.

$C_8H_6O_3N_2Br_2$ . Ber. Br 47.31. Gef. Br 47.50.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 188, 14.

Nölting, Grandmougin und Michel<sup>1)</sup> beschrieben ein Monoacetylderivat des 2.6-Dibrom-4-nitro-anilins, welches bei 135° schmilzt und sehr lange, weisse Nadeln bildet. Wir fanden jedoch, dass diese Substanz ein Diacetyl- und nicht ein Monoacetyl-Product ist. Sie erhielten dieselbe durch Erhitzen des Anilins mit Essigsäureanhydrid und bestimmten den Stickstoffgehalt, welcher sich in beiden Acetylverbindungen jedoch nur um 0.86 pCt. unterscheidet.

Das

2.6-Dibrom-4-nitro-diacetanilid,  $C_6H_2Br_2(NO_2).N(COCH_3)_2$ , bereiteten wir durch mehrstündiges Erhitzen von 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin mit Acetanhydrid. Es krystallisirte aus Alkohol in langen, weissen Nadeln oder Prismen vom Schmp. 135°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigsäure, aber nur wenig löslich in kaltem Alkohol.

0.2302 g Sbst.: 0.2292 g AgBr.

$C_{10}H_8O_4N_2Br_2$ . Ber. Br 42.08. Gef. Br 42.37.

2.6-Dichlor-4-nitro-diacetanilid,  $C_6H_2Cl_2(NO_2).N(COCH_3)_2$ , ist erhältlich durch mehrstündiges Erhitzen des Anilins mit Acetanhydrid. Leicht löslich in allen organischen Solventien, mit Ausnahme von kaltem Alkohol, aus welchem es in sehr langen, seiden-glänzenden Nadeln krystallisirt. Schmp. 140°.

0.2038 g Sbst.: 0.2004 g AgCl.

$C_{10}H_8O_4N_2Cl_2$ . Ber. Cl 24.35. Gef. Cl 24.31.

3.5-Dibrom-*o*-acettoluid,  $C_6H_2(CH_3)Br_2.NH.COCH_3$ , kann durch Erhitzen von *o*-Acetylbromamino-3-brom-toluol unter Wasser auf 100° oder mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr dargestellt werden<sup>2)</sup>. Die Verbindung ist ferner aus 3.5-Dibrom-toluidin und Acetylchlorid erhältlich; sie ist leicht löslich in allen organischen Solventien, mit Ausnahme des Ligroïns, und krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die bei 205° schmelzen.

0.2294 g Sbst.: 0.2812 g AgBr.

$C_9H_9ONBr_2$ . Ber. Br 52.1. Gef. Br 52.16.

4-Brom-1-formnaphtalid,  $C_{10}H_8Br.NH.CHO$ , bildete sich, als  $\alpha$ -Formnaphtalid mit einer schwach alkalischen Lösung von Kaliumhypobromit bei 0° behandelt wurde. Das bromirte Product wurde aus Chloroform oder Benzol, in welchem es nicht sehr löslich ist, umkrystallisirt. Es schied sich dann in feinen, weissen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3337.

<sup>2)</sup> Journ. of the Chem. Soc. 77 [1900], 794.

Nadeln ab, die bei 172° schmolzen; bei der Hydrolyse entstand 4-Brom-1-naphtylamin vom Schmp. 102°.

0.1763 g Sbst.: 0.1328 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>ONBr. Ber. Br 31.97. Gef. Br 32.06.

Chem. Laboratorium, St. Bartholomew's Hospital, London.

### 386. C. Liebermann und C. N. Riiber:

#### Ueber die Siede- und Sublimations-Punkte einiger Allosäuren.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Mit den folgenden Versuchen wurde bezweckt, festzustellen, ob leicht stereomer sich umlagernde und zersetzende Allosäuren, wie es diejenigen der Allozimmtsäurereihe sind, im absoluten Vacuum des Krafft'schen<sup>1)</sup> Destillirapparats sich noch unverändert destilliren, bezw. sublimiren und ihre Siede- bezw. Sublimations-Punkte sich ermitteln liessen. Verwendet wurden die 3 Paare:

Zimmtsäure und Allozimmtsäure,

Cinnamylidenessigsäure und Allocinnamylidenessigsäure,

Furfuracrylsäure und Allofurfuracrylsäure,

welche in reinem Zustande aus früheren Arbeiten des Einen<sup>2)</sup> von uns zur Verfügung standen<sup>3)</sup> und von denen jedesmal ungefähr je 3 g zur Verwendung gelangten. Eine erste Versuchsreihe diente mehr zur Orientirung. Es zeigte sich, dass von diesen Säuren beim Erhitzen im absoluten Vacuum nur die Allozimmtsäure als Flüssigkeit überdestillirte, die Allocinnamylidenessigsäure zwar schmolz, aber dann sublimirte, während die übrigen Säuren vom festen Zustande aus ohne Verflüssigung sublimirten, wobei man im Destillirkölbchen das Leidenfrost'sche Phänomen, worauf schon Krafft<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht hat, sehr schön beobachten kann. Die Siede-, namentlich aber die Sublimations-Temperaturen lassen sich nur bis auf einige Grade genau angeben, da, trotzdem das Thermometer constante Temperatur zeigt, bei der Langsamkeit der Sublimation — 3 g Substanz brauchten zur Sublimation ungefähr 20 Minuten — die Sublimationstemperatur doch von einigen Nebenumständen, namentlich auch von der Höhe der Tempe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2588 und 29, 2240.

<sup>2)</sup> Beiläufig bemerkt, hatten sich die sämmtlichen Säuren, auch die 3 Allosäuren, während 5-jähriger Aufbewahrung unverändert erhalten.