

184. Francis E. Francis: Ueber die von R. Schiff aus Acetessigester und Benzylidenanilin gewonnenen Additionsproducte.

(Eingegangen am 14. März 1903).

Während der letzten Jahre habe ich mich eingehend mit dem Studium der isomeren Additionsproducte aus Dibenzylketon und aus Desoxybenzoin einerseits und aus Benzylidenanilin und aus dessen Derivaten andererseits beschäftigt.¹⁾ Diese Untersuchungen führten mich zu einer Wiederholung der Versuche von R. Schiff²⁾ über die Einwirkung von Benzylidenanilin auf Acetessigester, um mich zu überzeugen, ob zwischen den von Schiff beschriebenen isomeren Substanzen und den von mir studirten Additionsproducten eine Analogie bestehe. Da inzwischen eine Mittheilung von P. Rabe³⁾, welche sich ebenfalls mit den Schiff'schen Benzylidenanilinacetessigestern befasst, erschienen ist, so halte ich es für angebracht, meine bisher erhaltenen Resultate zu veröffentlichen⁴⁾:

Schiff giebt an, dass sich aus Acetessigester und Benzylidenanilin drei isomere Additionsproducte mit scharfem Schmelzpunkte:

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Ketoform, Schmp. 78°;
2. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Enolform, Schmp. 103—104°;
3. Eine Keto-Enol-Mischform, Schmp. 95°;

gewinnen lassen. Dagegen konnte ich nur eine wohlcharakterisirte Substanz mit scharfem Schmelzpunkte (107—108°), sowie eine zweite mit viel niedrigerem, bei ca. 80° liegendem Schmelzpunkte auffinden.

Benzylidenanilinacetessigester erleidet im gelösten Zustande, gleichgiltig, welches Lösungsmittel man wählen mag, eine allmähliche Veränderung. Die hierbei auftretenden Zersetzungsproducte habe ich bisher noch nicht näher untersucht.

So z. B. wird aus einer Auflösung in Benzol durch sofortigen Zusatz von Ligroin die gelöste Substanz fast quantitativ wieder abgetrennt. Bleibt eine solche Lösung aber über Nacht stehen, so ist es unmöglich, die aufgelöste Substanz durch Ligroin wieder auszufällen.

1) Chem. Soc. 75, 865 [1899]; 77, 1191 [1900]; 81, 441, 956 [1902].

2) Diese Berichte 31, 205, 601 [1898]; s. a. 35, 4325 [1902].

3) Diese Berichte 35, 3947 [1902].

4) Die Publication hat sich aus äusseren Gründen verzögert.

Will man daher Benzylidenanilinacetessigester durch Umkrystallisiren reinigen, so muss man möglichst rasch arbeiten.

Eine zweite Methode, Präparate von Benzylidenanilinacetessigester zu reinigen, besteht darin, dieselben in einem Schüttelapparate mit Ligroïn oder mit einer Mischung von Benzol und Ligroïn oder mit Benzol zu behandeln.

Im Folgenden seien die von mir angestellten Versuche zur Darstellung von Benzylidenanilinacetessigester unter verschiedenen Bedingungen kurz zusammengestellt.

I. Darstellung der »Mischform« nach den Angaben von Schiff durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Benzylidenanilin auf 1 Mol.-Gew. Acetessigester.

a) Rohproduct, zweimal mit Ligroïn gewaschen	Schmp. 98°
mit kaltem Benzol geschüttelt	» 105°
aus Aceton umkrystallisirt	» 108°
b) Rohproduct, sechsmal mit Ligroïn gewaschen	» 86—88°
aus Aceton-Ligroïn umkrystallisirt	» 95°
c) Rohproduct, sechsmal mit Ligroïn gewaschen	» 86—88°
aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt	» 98°
d) Rohproduct, mit Ligroïn gewaschen	» 88°
mit Benzol geschüttelt	» 99—100°
wieder mit Benzol geschüttelt	» 103—104°
aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisirt	» 107°.

II. Darstellung der »Enolform« nach Schiff.

1. durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Benzylidenanilin auf 2 Mol.-Gew. Acetessigester :

Rohproduct, dreimal mit Ligroïn gewaschen .	Schmp. 96°
wieder dreimal mit Ligroïn gewaschen	» 105—106°
mit einer Mischung gleicher Theile von Benzol und Ligroïn geschüttelt	» 107°
aus Aceton-Ligroïn umkrystallisirt	» 107—108°;

2. durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Benzylidenanilin auf 1 Mol.-Gew. Acetessigester bei Gegenwart von Natriumäthylat.

Rohproduct, mit Ligroïn gewaschen	Schmp. 95—96°
mit Benzol geschüttelt	» 102—103°
wieder mit Benzol geschüttelt	» 107°.

III. Darstellung der »Ketoform« nach Schiff durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Benzylidenanilin auf 1 Mol.-Gew. Acetessigester bei Gegenwart von Piperidin.

a) 1.7 g Ester, 2.5 g Benzylidenanilin und 1 Tropfen Piperidin :

Rohproduct, mit Ligroïn gewaschen	Schmp. 85°
wieder mit Ligroïn gewaschen	» 101°
aus Aceton-Ligroïn umkrystallisirt	» 107—108°.

- b) 1.7 g Ester. 2.5 g Benzylidenanilin und
2 Tropfen Piperidin:
- | | |
|------------------------------------------|---------------|
| Rohproduct, mit Ligroin gewaschen . . . | Schmp. 74—80° |
| wieder mit Ligroin gewaschen | » 78—80° |
| nochmals mit Ligroin gewaschen | » 80°. |
- c) dieselben Mengen wie bei b):
- | | |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Rohproduct, mit 200 ccm Ligroin ge-
waschen | » 83—84°. |
|----------------------------------------------------------|-----------|
- d) dieselben Mengen wie bei b):
- | | |
|------------------------------------------------------------------|-----------|
| Rohproduct, nach dem Schütteln mit Li-
groin | » 78—80° |
| mit Benzol gewaschen | » 83—84° |
| wieder mit Benzol gewaschen | » 85° |
| nochmals mit Benzol gewaschen | » 86° |
| aus Tetrachlorkohlenstoff-Ligroin um-
krystallisirt | » 80—82°. |

Ueberblickt man diese zahlreichen Versuche zur Darstellung des Benzylidenanilinacetessigesters, so ergibt sich, dass nach den unter I. und II. angeführten Methoden eine Substanz vom Schmp. 107—108° erhalten werden kann. In dieser Substanz liegt nach meiner Ansicht eine reine einheitliche Verbindung vor. Denn durch weiteres Ausschütteln mit kaltem Benzol lässt sich der Schmelzpunkt nicht mehr erhöhen. Diese Modification entspricht der Schiff'schen Substanz vom Schmp. 103—104°, welche er für eine Enolform hält.

Eine zweite, niedriger schmelzende Modification bildet sich nach den unter III. angeführten Versuchen bei Gegenwart nicht zu geringer Mengen von Piperidin. Allerdings habe ich eine Substanz von constantem Schmelzpunkt nicht isoliren können, sondern die erhaltenen Präparate schmelzen unscharf bei Temperaturen um etwa 80°. Nun habe ich beobachtet, dass Präparate von Benzylidenanilinacetessigestern um so leichter löslich sind und sich im gelösten Zustande um so schneller zersetzen, je niedriger ihr Schmelzpunkt liegt. Es ist daher auch verständlich, dass die Gewinnung der zweiten isomeren Form in reinem Zustande auf sehr grosse Schwierigkeiten stossen muss.

Ueber das Verhalten der isomeren Additionsproducte beim Erwärmen auf höhere Temperaturen schreibt R. Schiff, dass »sich sowohl das bei 78°, als auch das bei 103° schmelzende Isomere durch längeres Erwärmen über den Schmelzpunkt in das bei 93—95° schmelzende, dem Keto-Enol-Gleichgewichtszustande entsprechende Isomere umwandelt«.

Die Schiff'schen Beobachtungen scheinen mir irrtümlich zu sein, wie folgende Versuche lehren. Diese Versuche zeigen zugleich, dass sich die Präparate schon weit unterhalb des in der üblichen

Weise bestimmten Schmelzpunktes verflüssigen, wenn man nur genügend lange erhitzt.

Versuch 1. 2 g Benzylidenanilinacetessigester vom Schmp. 80° waren beim Erhitzen auf 65° nach 1½ Stunden vollständig geschmolzen.

Versuch 2. Benzylidenanilinacetessigester vom Schmp. 80° wurde kurze Zeit auf 80° erhitzt. Die so entstandene, gelblich gefärbte Flüssigkeit erstarrte nach einiger Zeit zu einer festen Masse, welche nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin bei 85° schmolz.

Versuch 3. Benzylidenanilinacetessigester vom Schmp. 80° wurde 4 Stdn. auf 80° erwärmt. Bei Zimmertemperatur wurde die Schmelze im Verlauf von 48 Stunden wieder fest. Die so gewonnene Substanz wurde mehrmals aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Dabei stieg der Schmelzpunkt von 86–88° auf 95° und schliesslich auf 97°.

Versuch 4. Benzylidenanilinacetessigester vom Schmp. 83° wurde 2 Stdn. im kochenden Wasserbade erhitzt. Die wieder erstarrte Masse schmolz nach dem Umlösen aus Benzol-Ligroin bei 93–94°. Nach mehrmaligem Durchschütteln mit Benzol erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 105–106°.

Versuch 5. 1 g Benzylidenanilinacetessigester vom Schmp. 107° wurde auf 80° erhitzt; im Verlauf von 45 Minuten war vollständige Verflüssigung eingetreten. Nach 8 Tagen war die Schmelze wieder erstarrt. Der Schmelzpunkt lag nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin bei 100–101°, nach nochmaligem Umlösen bei 104–105°.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass die bei ca. 80° schmelzende Modification unter den angegebenen Bedingungen in die Modification vom Schmp. 107–108° übergeführt wird. Demgemäss stellt das höher schmelzende Isomere höchst wahrscheinlich die stabile Form dar. Damit stimmt auch die Thatsache überein, dass nach Versuch 5 bei einem Präparat vom Schmp. 107° nach dem Schmelzen und Wiedererstarren nur eine geringe Schmelzpunktsänderung constatirt werden konnte.

Diese Umwandlung des labilen Benzylidenanilinacetessigesters vom Schmp. ca. 80° in die stabile Form scheint nach den Ausführungen von Rabe¹⁾ auf einer Zerlegung des Benzylidenanilinacetessigesters beim Schmelzen und auf einer Wiedervereinigung der Spaltungsstücke beim Erstarren zu beruhen. Rabe konnte nämlich in der Schmelze die Anwesenheit von Anilin nachweisen.

Die von mir gewonnenen Präparate von Benzylidenanilinacetessigester unterscheiden sich nicht in ihrem Verhalten gegenüber Eisenchlorid. In allen Fällen fand ich die gleiche Farbenänderung. Es bestätigen demnach meine Erfahrungen diejenigen von Rabe²⁾. Auch R. Schiff³⁾ ist neuerdings der Ansicht, dass »keine scharfen Differenzen« wahrgenommen werden können. Es lässt sich

¹⁾ Diese Berichte 35, 3951 [1902].

²⁾ l. c. S. 3950.

³⁾ Diese Berichte 35, 4326 [1902].

daher zur Zeit noch nicht entscheiden, welche Art von Isomerie zur Erklärung der beobachteten Schmelzpunktverschiedenheiten heranzuziehen ist.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich im Gegensatz zu R. Schiff¹⁾ und in Uebereinstimmung mit P. Rabe²⁾ und mit W. Biltz³⁾ bei der Bestimmung des Molekulargewichtes vom Benzylidenanilinacetessigester stets Zahlen erhielt, welche unterhalb dem der einfachen Formel $C_{19}H_{21}O_3N$ entsprechenden Werthe liegen. Von den vielen Bestimmungen mögen hier nur zwei mitgetheilt werden, welche Hr. F. Burt freundlichst für mich ausgeführt hat.

I. 0.4276 bzw. 0.7020 g Sbst. vom Schmp. 107° bewirkten beim Auflösen in 24.45 g Tetrachlorkohlenstoff eine Siedepunktserhöhung von 0.28 bzw. 0.57° .

II. 0.307 bzw. 0.450 g Sbst. vom Schmp. 107° bewirkten beim Auflösen in 13.2 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.39 bzw. 0.55° .

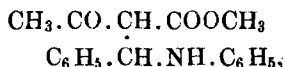
$C_{19}H_{21}O_3N$. Ber. M 311. Gef. M I. 302, 232. II. 292, 305.

University College Bristol.

185. M. Taylor: Ueber die Additionsproducte aus Benzylidenanilin und Acetessigsäuremethylester.

(Eingegangen am 14. März 1903.)

Die isomeren Additionsproducte, welche bei der Einwirkung von Benzylidenanilin auf Acetessigsäureäthylester entstehen, sind von R. Schiff⁴⁾, P. Rabe⁵⁾ und F. Francis⁶⁾ eingehend studirt worden. Auf Veranlassung von Hrn. Dr. Francis habe ich die Untersuchung auf die entsprechenden Additionsproducte aus Acetessigsäuremethylester,



ausgedehnt. Die bei dieser Untersuchung gewonnenen Resultate decken sich im Wesentlichen mit den Beobachtungen von Francis. Ich beschränke mich daher auf eine kurze Mittheilung des experimentellen Materials.

¹⁾ Diese Berichte 31, 208 [1898]; 35, 4326 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 3951 [1902]. ³⁾ Diese Berichte 35, 4438 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 31, 205 und 601 [1898]; s. a. 35, 4325 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte 35, 3947 [1902].

⁶⁾ s. die voraufgehende Mittheilung.