

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. Schiff<sup>1)</sup> und in Uebereinstimmung mit P. Rabe<sup>2)</sup> und mit W. Biltz<sup>3)</sup> 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.  $107^\circ$  bewirkten beim Auflösen in 24.45 g Tetrachlorkohlenstoff eine Siedepunktserhöhung von 0.28 bzw.  $0.57^\circ$ .

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

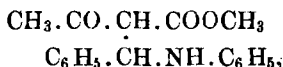
$C_{19}H_{21}O_3N$ . Ber. M 311. Gef. M I. 302, 232. II. 292, 305.

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. Schiff<sup>4)</sup>, P. Rabe<sup>5)</sup> und F. Francis<sup>6)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 208 [1898]; 35, 4326 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 3951 [1902]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 4438 [1902].

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

<sup>5)</sup> Diese Berichte 35, 3947 [1902].

<sup>6)</sup> s. die voraufgehende Mittheilung.

**Benzylidenanilin-acetessigsäuremethylester**  
vom Schmp. 125°.

Bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Benzylidenanilin auf 1 oder 2 Mol.-Gew. Acetessigsäuremethylester erhält man Producte, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroïn zwischen 97 und 100° schmelzen. Wäscht man die so erhaltenen Präparate, oder auch die Rohproducte, wiederholt mit Benzol oder mit Aether, so steigt der Schmelzpunkt auf 125°.

So resultirten aus 30 g Rohproduct 5 g vom Schmp. 125°. Durch weiteres fractionirtes Lösen liess sich der Schmelzpunkt nicht mehr erhöhen.

$C_{18}H_{19}O_3N$ . Ber. C 72.73, H 6.40, N 4.71.  
Gef. » 72.80, » 6.49, » 4.69.

I. 0.1832 bezw. 0.4538 g Sbst. bewirkten beim Auflösen in 10.807 g Benzol nach mehrstündigem Kochen eine Siedepunktserhöhung von 0.275 bezw. 0.702°.

Ber. M 297. Gef. M 164, 160.

II. 0.1145 g Sbst. bewirkten beim Auflösen in 15.065 g Schwefelkohlenstoff

nach 7 Minuten eine Siedepunktserhöhung von	0.071°
» 12 » » » »	0.089°
» 30 » » » »	0.118°
» 45 » » » »	0.120°.

Gef. M 260, 208, 157, 154.

III. 0.1537 g Sbst. bewirkten beim Auflösen in 19.775 g Nitrobenzol nach 10 Minuten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.18°

» 42 » » » »	0.195°
» 2 Stunden » » » »	0.301°
» 7 » » » »	0.351°
» 9 » » » »	0.351°.

Gef. M 290, 268, 174, 149, 149.

Benzylidenanilin-acetessigsäuremethylester vom Schmp. 125° besitzt demnach das einfache Molekulargewicht. Die gefundenen Werthe lassen aber deutlich erkennen, dass die Verbindung in Lösungen eine mit der Zeit fortschreitende Zersetzung erleidet, bis schliesslich ein Endzustand erreicht wird.

**Benzylidenanilin-acetessigsäuremethylester**  
vom Schmp. ca. 86°.

Diese niedriger schmelzende Form des Benzylidenanilin-acetessigsäuremethylesters bildet sich, wenn man Producte höheren Schmelzpunktes aus Benzol-Ligroïn bei Gegenwart geringer Mengen von Piperidin umkrystallisirt. Sie kann natürlicherweise auch direct aus den Componenten unter Zusatz von Piperidin erhalten werden.

Der Schmelzpunkt der auf diesen Wegen dargestellten Präparate ist kein constanter, er liegt bei Temperaturen zwischen 86° und 94°. Die Isolirung der niedriger schmelzenden Form ist eben mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Denn dieses Isomere ist erheblich leichter löslich als die höher schmelzende Form, wie aus folgenden Bestimmungen hervorgeht.

Es lösen sich von der Sbst. Schmp. 98°, von der Sbst. Schmp. 116°		
in 10 ccm Aceton	1.4 g,	0.6 g
» 10 » Benzol	0.6 »,	0.3 »
» 10 » Chloroform	2.45 »,	0.95 ».

Dazu kommt, dass das Isomere von niedrigerem Schmelzpunkte in Lösungen, ja schon bei Berührung mit Lösungsmitteln, eine theilweise Umwandlung in die höher schmelzende Form zu erleiden scheint.

$C_{13}H_{19}O_3N$ . Ber. C 72.73, H 6.40, N 4.71.

Sbst. vom Schmp. 90°. Gef. » 72.71, » 6.62, » 4.79.

» » » 87°. » » —, » —, » 4.73.

0.1601 g Sbst. vom Schmp. 87° bewirkten beim Auflösen in 19.906 g Nitrobenzol nach 15 Minuten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.184°, nach 24 Stunden von 0.325°.

Ber. M 297. Gef. M 296, 167.

Die beiden isomeren Benzylidenanilin-acetessigsäuremethylester sind sehr veränderliche Verbindungen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ändert sich allmählich der Schmelzpunkt. So war nach mehrmonatlichem Aufbewahren bei dem hochschmelzenden Isomeren der Schmelzpunkt von 125° auf 113° gefallen, bei dem niedrig schmelzenden Isomeren der Schmelzpunkt von 87° auf 98° gestiegen. Uebrigens sei bemerkt, dass die Höhe des Schmelzpunktes sehr von der Art des Erhitzens abhängt: je langsamer die Temperatur des Bades gesteigert wird, um so tiefer liegt der Schmelzpunkt<sup>1)</sup>. Ich verfuhr in der Regel in der Weise, dass die Substanz in ein Bad gebracht wurde, dessen Temperatur 5° niedriger lag, als eine vorläufige Schmelzpunktsbestimmung ergeben hatte.

Die isomeren Formen des Benzylidenanilin-acetessigsäuremethylesters unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegenüber Eisenchlorid ebensowenig wie die entsprechenden Abkömmlinge des Acetessigsäureäthylesters. Die Lösungen in verschiedenen Solventien erleiden auf Zusatz von Eisenchlorid ganz die gleichen Farbveränderungen.

Aus den Auflösungen der beiden Isomeren in Benzol scheidet sich nach dem Einleiten von trockenem Salzsäuregas salzsaures Anilin ab.

<sup>1)</sup> Man vergleiche die ähnlichen Beobachtungen von Hrn. Francis in der voranstehenden Mittheilung.

Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf die alkoholischen Lösungen der isomeren Additionsproducte findet Zersetzung unter Abspaltung von Anilin statt. Dabei bildet sich gleichzeitig in geringer Menge eine Substanz vom Schmp. 183<sup>o</sup>, welche noch nicht näher untersucht wurde.

Zum Schlusse sage ich Hrn. Dr. F. Francis, welcher mich bei der Ausführung dieser Arbeit wiederholt mit Rathschlägen unterstützte, meinen besten Dank.

Ladies' College, Cheltenham.

### 186. P. Duden und R. Freytag: Ueberführung der Lävulin- säure in Cyclopentadienabkömmlinge.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 16. März 1903.)

Von dem durch seine Reactionsfähigkeit ausgezeichneten Cyclopentadien, das Krämer und Spilker<sup>1)</sup> im Steinkohlentheer-Vorlauf auffanden, Thiele<sup>2)</sup> und andere Forscher<sup>3)</sup> näher untersuchten, sind bisher nur ganz vereinzelte Derivate synthetisch erhalten worden. So beschrieben Carpenter<sup>4)</sup> und Newmann<sup>5)</sup> das Tetraphenyl- und Triphenyl-Cyclopentadien, die aus den entsprechenden cyclischen Pinakonen durch Wasserentziehung entstehen, als hochschmelzende, beständige Verbindungen.

Einfachere Abkömmlinge jenes Kohlenwasserstoffes, die auch die eigenartige Natur desselben besser erkennen lassen als diese phenylirten Derivate, können synthetisch aus dem Lävulinsäureester erhalten werden. Bringt man denselben in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat zusammen, so vereinigen sich zwei Moleküle des Esters unter Austritt von zwei Molekülen Wasser und gleichzeitiger Verseifung der Carbäthoxylgruppen zu einer Dicarbonsäure der Formel  $C_{10}H_{12}O_4$ . Je nach den gewählten Versuchsbedingungen lässt sich an ihrer Stelle auch die entsprechende Estersäure von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{16}O_4$  isoliren. Die Molekulargrösse dieser Verbindungen ergibt sich aus dem Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes  $C_8H_{12}$  (Sdp. 135<sup>o</sup>), der aus der Dicarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure resultirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 552 [1896].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 666 [1900]; Ann. d. Chem. 314, 296.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 2259, 3348 [1900].    <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 302, 223.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 302, 236.