

von Percarbonaten und Peroxyden neben einander dienen. Auf diese Weise wurde der Beweis geführt, daß nur die durch Elektrolyse von Alkalicarbonatlösung erhaltenen Salze echte »Percarbonate« darstellen. Alle bisher untersuchten, durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Alkalicarbonatlösungen gewonnenen Salze erwiesen sich jedoch nach obiger Reaktion als Carbonate mit Krystall-Wasserstoffsuperoxyd.

638. W. Manchot und J. R. Furlong:
Über Isomerie bei Anilen (Schiffschen Basen).

(2. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 6. November 1909.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ haben wir gezeigt, daß das Anil aus *p*-Amido-benzoesäureäthylester und Salicylaldehyd in zwei chemisch verschiedenen Isomeren existiert. Man möchte erwarten, daß der entsprechende Methylester sowie die zugehörige Säure ebenfalls diese Isomerie zeigen. Diese Erwartung hat sich jedoch nur in beschränktem Maße bestätigt. Es genügt tatsächlich, wie schon am Schlusse der vorigen Mitteilung angedeutet, die geringfügige Veränderung des Moleküls, die der Übergang vom Äthylester zum Methylester und zur zugehörigen Säure darstellt, um bei ersterem die Isomerie fast ganz zu verwischen, während im letzteren Fall die Bildung zweier Isomeren zwar noch deutlich erkennbar, ihre Isolierung jedoch unmöglich ist, so daß die Erscheinungen, aus denen auf Isomerie zu schließen ist, auch hier nur in Anlehnung an den früher beschriebenen zweifellosen Fall in eben diesem Sinne gedeutet werden können.

o-Oxybenzyliden-*p*-amidobenzoesäure-methylester, durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Salicylaldehyd und *p*-Amidobenzoesäuremethylester bereitet und aus Alkohol umkrystallisiert, erscheint für das bloße Auge als eine verfilzte Masse gelber bis gelblicher Blättchen. Unter dem Mikroskop erblickt man farblose sechsseitige Krystalle, ähnlich denen, welche der Äthylester (gelbe Form) zeigt. Die Substanz nimmt beim Erhitzen auf 100° dunklere rötliche Färbung an. Beim Erkalten tritt die ursprüngliche blaßgelbe Farbe äußerst schnell wieder ein. Schmp. 145°. In der erkalteten Schmelze sind zwei Formen nicht oder höchstens andeutungsweise zu

¹⁾ Diese Berichte **42**, 3030 [1909].

erkennen. Die Lösung in Amylalkohol ist beim Siedepunkt (129°) deutlich dunkler wie bei Zimmertemperatur; durch Krystallisation konnten jedoch zwei Formen nicht erhalten werden.

0.2712 g Subst.: 13.15 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$. Ber. N 5.49. Gef. N 5.51.

o-Oxybenzyliden-*p*-amidobenzoessäure bildet, aus Alkohol krystallisiert, eine gelbliche bis orangerote, aus schönen Nadeln bestehende Krystallmasse. Unter dem Mikroskop erblickt man sechsseitige Krystalle von ähnlicher Form wie beim Äthylester (gelbe Form), welche, namentlich frisch bereitet und vor Licht geschützt, farblos oder nahezu farblos sind. Daneben treten stärker gefärbte, mehr nadelförmige Krystalle auf, bei denen aber nicht sicher zu erkennen ist, ob sie von den anderen wirklich verschieden sind, oder ob sie nur Variationen in der Ausbildung darstellen, wengleich ersteres nicht ausgeschlossen ist.

Wenn man die Substanz mit Amylalkohol zum Sieden erhitzt und oberhalb 100° auskrystallisieren läßt oder überschüssige Substanz mit Amylalkohol, Paraffin oder Petroleum über 100° erhitzt, so wird sie intensiv rot, verblaßt jedoch beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit in einigen Sekunden. Unter dem Mikroskop ist dann in der Form kein Unterschied gegen vorher zu bemerken. Ebensov wenig war ein charakteristischer Unterschied der Formen erkennbar, wenn man die Krystalle in der 120° heißen Flüssigkeit direkt betrachtete, soweit sich dies mit einem Mikroskop ohne Heizvorrichtung ausführen ließ.

Die feste Substanz rötet sich bei ca. 90°, ist bei 160° orange, bei 220° ziegelrot, bei 250° blutrot und schmilzt bei 259° zu einer dunkelroten Flüssigkeit, die beim Erkalten dementsprechend zuerst rot und schließlich gelb erstarrt. Die erstarrten Krystalle zeigen oft viele Risse, und man sieht blättrige hellere Massen neben dunkler gelben. Verschiedene Formen waren jedoch auch bei Temperaturen über 100° nicht sicher zu erkennen und überhaupt kann, wie wir noch in anderen Fällen gesehen haben, die Betrachtung der Schmelzen namentlich bei hochschmelzenden Substanzen zu Täuschungen führen, weil bei diesen Körpern öfter einige Teile der Schmelze glasig und gefärbt erstarren, und durch die Einbettung der Krystalle in der glasigen Masse scheinbare Verschiedenheiten auftreten.

Lichtempfindlichkeit. Die eben besprochene *o*-Oxybenzyliden-*p*-amidobenzoessäure ist sehr lichtempfindlich. Dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, färbt sich die gelbliche Substanz — trocken oder mit Alkohol befeuchtet — in wenigen Sekunden intensiv orangerot. Bringt man die mit Sonnenlicht bestrahlte rote Masse ins Dunkle, so wird

sie nach einiger Zeit (in einigen Stunden, je nach der Intensität der Bestrahlung) wieder blaßgelb.

Bei dem entsprechenden Methyl ester konnten wir nicht recht ins klare darüber kommen, ob er lichtempfindlich ist. Dagegen tritt bei dem Äthylester die Phototropie sehr deutlich hervor. Auch hier wird die gelbe Form im direkten Sonnenlicht rot, nur tritt diese Umwandlung bei der Säure noch etwas prompter ein.

Wirkung der Wärme. Eine ähnliche Wirkung wie das Licht bringt die Wärme hervor. Wie schon erwähnt, wird die *o*-Oxybenzyliden-*p*-amidobenzoessäure beim Erhitzen rot.

Eigentümlich sind ferner die Erscheinungen, welche bei starker Abkühlung — durch feste Kohlensäure oder flüssige Luft — eintreten. Die gelbe Form des *o*-Oxybenzyliden-*p*-amidobenzoessäure-äthylesters wird in flüssiger Luft fast farblos, das rote Isomere gelbgrünlich; beide Substanzen nehmen bei Zimmertemperatur ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Fast ebenso wie das letztgenannte rote Isomere verhält sich die zugehörige Säure, während der entsprechende Methyl ester farblos wird. Von den entsprechenden Anilen aus *p*-Oxybenzaldehyd (s. unten) wird der Äthylester ganz farblos, während die Säure ebenfalls stark verblaßt. Die Kombinationen von *o*-Methoxybenzaldehyd mit der *p*-Amidosäure und ihrem Äthylester (s. unten) werden beide ganz farblos. Ebenso tritt Farblosigkeit oder starkes Verblässen ein bei dem Anil aus Vanillin und *p*-Amidoäthylester, sowie bei dem aus Cuminol und *p*-Amidosäure. Kurz, es wird fast überall Verblässen oder Verschwinden der Färbung beobachtet.

Unseres Erachtens hat die folgende Erklärung hierfür am meisten Wahrscheinlichkeit: Sie ist basiert auf das Verhalten der isomeren *o*-Oxybenzyliden-*p*-amidobenzoessäureäthylester. Da nämlich hier das Licht dem gelben Isomeren im festen Zustand die Farbe des roten verleiht, so darf man schließen, daß bei diesen Körpern auch im festen Zustande das Gleichgewicht gelb \rightleftharpoons rot durch das Licht nach rechts geschoben wird. Der starre Zustand der Substanz erlaubt den Molekülen aber nur eine sehr beschränkte Bewegung, welche nicht ausreicht, um eine Umwandlung der Krystallform herbeizuführen. Die Verschiebung des Gleichgewichts wird also nur dann erkennbar, wenn für eine relativ geringe Verschiebung ein deutlicher Farbenunterschied eintritt, d. h. wenn das entstehende andere Isomere stark gefärbt ist. Beim Aufhören der Belichtung muß, dem Zwang im Krystall entsprechend, Rückverschiebung des Gleichgewichts eintreten.

Was ferner die Wirkung starker Abkühlung angeht, so dürfte sie wohl kaum durch verändertes Lichtreflexionsvermögen genügend erklärt sein. Denn viele gefärbte, organische Substanzen zeigen unter diesen Umständen keine merkliche Änderung der Farbe.

Die Ursache der Erscheinung möchten wir darin erblicken, daß das Licht bei niedrigen Temperaturen schwächere Wirkung auf das Gleichgewicht hat als bei höheren. Bei den Anilen, die nur in einer schwach gefärbten Form erhältlich sind, würde hiernach die Lichtwirkung bei den Temperaturen, wo sie existenzfähig sind, nicht ausreichen, um eine genügende Verschiebung des Gleichgewichts zu bewirken. In der Tat haben Marckwald¹⁾ und H. Biltz²⁾ ebenfalls gefunden, daß die Lichtwirkung (Phototropie) von der Temperatur abhing. Die vorstehende Ansicht, nach der die Phototropie für die hier in Betracht kommende Gruppe von Fällen, auf Umwandlung in ein chemisches Isomere beruht, soll zunächst nur mit Vorbehalt geäußert werden. Die Bearbeitung dieser Dinge steht noch in den Anfängen und es wird sich bei der Untersuchung weiteren Materials, wie es die Anile bieten (s. unten), die Auffassung in manchem ändern und weiter entwickeln.

Zu erwähnen ist hier noch die von H. Biltz³⁾ und Stobbe⁴⁾ beschriebene Phototropie der beiden Anisil-osazone, bei denen die Entstehung eines dritten Isomeren möglich erscheint.

Chlorhydrate des *o*-Oxybenzyliden-*p*-amidobenzoesäureäthylesters.

Wie in der ersten Mitteilung entwickelt wurde, lassen sich Rückschlüsse auf die Isomeren aus Derivaten nur in sehr beschränktem Maße ziehen, da man bei der leichten Umwandlung der Isomeren im gelösten Zustande nicht erkennen kann, welches von den im Gleichgewicht vorhandenen Isomeren reagiert hat, da ferner auch beide reagiert haben können, und da schließlich die Verschiedenheit der Isomeren in den Derivaten verwischt oder ganz verschwunden sein kann, wie das oben beschriebene Verhalten des Methylesters zeigt und das Verhalten des Anils aus *o*-Methoxybenzaldehyd und *p*-Amidobenzoesäureäthylester (s. unten) bestätigt.

Zur Darstellung des zugehörigen Chlorhydrats der gelben Form des *o*-Oxybenzyliden-*p*-amidobenzoesäureäthylesters wurde in die siedende Benzollösung der letzteren (vgl. die frühere Abhandlung) Chlorwasserstoff eingeleitet.

Andererseits wurde das Chlorhydrat der roten Form aus der auf -15° abgekühlten ätherischen Lösung der letzteren durch Chlorwasserstoffgas ausgefällt. Die erhaltenen gelben, feinkristallinischen Nieder-

¹⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **33**, 140.

²⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **30**, 527.

³⁾ a. a. O. und Ann. d. Chem. **308**, 6. ⁴⁾ Ann. d. Chem. **359**, 45.

schläge, welche beide bei 175—180° unscharf und vorher sinternd schmelzen, zeigten keinerlei Verschiedenheit von einander.

Beim Zerreiben mit Wasser gab jedoch das von dem gelben Isomeren herstammende Chlorhydrat ein gelbes Zersetzungsprodukt, welches nach seinem Schmp. 87° mit der ursprünglichen Substanz identisch war, während das von dem roten Isomeren herstammende Chlorhydrat bei der gleichen Behandlung ein röliches Produkt lieferte, welches bei 83° gelb wurde und bei 87° schmolz, also die charakteristischen Merkmale der roten Form des Äthylesters zeigte. Die charakteristischen Krystallformen waren an den Produkten bei dieser Art der Entstehung naturgemäß nicht zu erkennen. Durch Umkrystallisieren waren sie zwar erhältlich, doch lassen sich hieraus keine Schlüsse ziehen, wie nach dem früher über die Umwandlungen in den Lösungen Gesagten selbstverständlich ist. Mit wäßriger Salzsäure gaben die beiden Formen des Äthylesters etwas größer ausgebildete Krystalle, aber wiederum war keinerlei Verschiedenheit zu erkennen, während bei der Zerlegung mit Wasser wieder in jedem Fall das zugehörige Ausgangsmaterial zurückgebildet wurde. Nach diesen Beobachtungen, welche bei mehrfacher Variation und Wiederholung der Versuche bestätigt gefunden wurden, müssen die beiden Chlorhydrate aber doch wohl verschieden sein. Sie veranschaulichen die Schwierigkeiten, welche der Erkennung der verschiedenen Isomeren entgegenstehen können.

Im Anschluß hieran seien noch einige unseres Wissens bisher nicht beschriebene Arile erwähnt, die wir teils vor den oben beschriebenen Versuchen, teils zur Ergänzung derselben auf Isomerie geprüft haben, ohne jedoch solche auffinden zu können.

p-Oxy-*m*-methoxybenzyliden-*p*-amidobenzoessäure, aus Vanillin und *p*-Amidobenzoessäure in siedender alkoholischer Lösung bereitet, ist leicht löslich in Alkohol, aus dem es sich in amorphem Zustande abscheidet. Krystallisiert war es nicht zu erhalten.

0.4149 g Sbst.: 19.5 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N$. Ber. N 5.16. Gef. N 5.22.

Schmp. 209°. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt es schon bei 70° zu einem roten Öl, welches von viel siedendem Wasser gelöst wird. Beim Erkalten erstarrt das Öl zu roten Nadeln, welche beim Trocknen sehr rasch das krystallinische Aussehen verlieren. Die feste Substanz verliert bei 75—77° ihre rote Farbe und schmilzt dann gegen 200°.

p-Oxy-*m*-methoxybenzyliden-*p*-amidobenzoessäureäthylester, aus Vanillin und *p*-Amidobenzoessäureäthylester bereitet und aus Toluol umkrystallisiert, bildet schöne, glänzende, schwach gelbliche Blättchen. Schmp. 149°.

0.3678 g Sbst.: 15.5 ccm N (17°, 740 mm). — 0.4558 g Sbst.: 19.1 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{17}H_{17}O_4N$. Ber. N 4.68. Gef. N 4.76, 4.72.

Auch aus diesem Anil entsteht eine rote, krystallisierte Substanz, wenn man es mit Wasser und ein wenig Salzsäure zusammenbringt, oder wenn man das Chlorhydrat darstellt und dann mit Wasser behandelt. Wir haben eine Zeitlang geglaubt, in der Entstehung dieser roten Substanz den Weg zur Isolierung eines Isomeren erblicken zu sollen, und es scheint diese Annahme auch im Einklang zu stehen mit den oben mitgeteilten Beobachtungen über die Chlorhydrate der beiden isomeren *o*-Oxybenzyliden-*p*-amidobenzoessäureäthylester. Dagegen geben Hantzsch und Schwab¹⁾ für das Chlorhydrat des Benzyliden-*p*-chloranilins an, daß es Wasser aufnehme unter Bildung von $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$. Sie sprechen aber nicht davon, daß das Produkt gefärbt sei. Nachdem wir inzwischen die in unserer ersten Mitteilung beschriebenen Isomerieerscheinungen gefunden hatten, haben wir die Untersuchung der genannten roten Substanz abgebrochen, zumal es nicht gelingen wollte, sie rein zu erhalten, da sie stets wechselnde Mengen Chlor enthielt und auch unter dem Mikroskop nicht einheitlich aussah. Sie verlor die rote Farbe bei ca. 75° und schmolz wechselnd gegen 200°. Mit Salzsäure zusammengebracht, geben die roten Krystalle ein gelbes Chlorhydrat, welches denselben Schmp. 213—217° besitzt wie das aus dem Anil direkt erhältliche.

Chlorhydrat des Anils, $C_{17}H_{17}O_4NCl$.

0.1318 g Sbst.: 11.5 ccm N (21°, 754 mm). — 0.3049 g Sbst.: 0.1303 g Ag Cl.

Ber. N 4.17, Cl 10.6.

Gef. » 4.20, » 10.6.

Bei den folgenden Substanzen sei der Raumersparnis wegen bezüglich der Analysen und anderer Details auf die Würzburger Dissertation von J. R. Furlong verwiesen. Einige von ihnen weisen zwar nach längerem Stehen der Krystallisationen an Licht und Luft gefärbte Partien auf; diese Erscheinungen können aber auch von Zersetzungen herrühren, wie sie bei vielen organischen Substanzen unter diesen Bedingungen auftreten.

p-Oxy-*m*-methoxybenzyliden-*o*-toluidin, $C_{15}H_{15}O_2N$, aus Toluol krystallisiert, fast farblos. Schmp. 115.5°.

p-Oxy-*m*-methoxybenzyliden-*p*-toluidin, $C_{15}H_{15}O_2N$, krystallisiert aus Toluol in schönen, farblosen Säulen. Schmp. 117°.

¹⁾ Diese Berichte **34**, 829 [1901].

p-Methylbenzyliden-*p*-amidobenzoessäure, $C_{15}H_{13}O_2N$, aus Alkohol fast farblose Krystalle. Schmp. 241°.

p-Isopropylbenzyliden-*p*-amidobenzoessäure, $C_{17}H_{17}O_2N$, aus Cuminol und *p*-Amidobenzoessäure in siedendem Alkohol; citronengelbe Krystalle aus Alkohol. Schmp. 245°.

3.4 - Methylendioxybenzyliden - *p* - amidobenzoessäure, $C_{15}H_{11}O_4N$, aus Piperonal und Amidosäure; hellgelbe Krystallmasse. Schmp. 242°.

Benzyliden-*p*-amidobenzoessäure, $C_{14}H_{11}O_2N$, fast farblose Krystalle aus Alkohol. Schmp. 193.5°.

p-Oxy-benzyliden-*o*-toluidin, $C_{14}H_{13}ON$, aus Toluol krystallisiert. Schmp. 169.5°.

p - Oxy - benzyliden - *p* - amidobenzoessäure - äthylester, $C_{16}H_{15}O_3N$, aus Toluol krystallisiert; hellgelbe bis fast farblose Massen glänzender Blättchen. Schmp. 174.5°.

p - Oxy - benzyliden - *p* - amidobenzoessäure - methylester, $C_{15}H_{13}O_3N$, aus Alkohol krystallisiert; fast farblose Nadeln. Schmp. 189°.

o-Methoxybenzyliden-*p*-amidobenzoessäure, $C_{15}H_{13}O_3N$, aus Salicylaldehydmethyläther und Amidosäure; schwach gelb gefärbte Krystalle aus Alkohol. Schmp. 227°.

o-Methoxybenzyliden-*p*-amidobenzoessäure-äthylester, $C_{17}H_{17}O_3N$, aus Salicylaldehydmethyläther und Amidoester; schwach gelbliche Krystallmasse aus Alkohol. Schmp. 106°.

Eigentümlich ist, daß, zufolge der vorstehenden Zusammenstellung die Kombination des *p*-Amidobenzoessäureäthylesters mit *o*-Methoxybenzaldehyd ebensowenig wie die mit *para*-Oxybenzaldehyd einen Isomeriefall liefert, im Gegensatz zu der Kombination mit *ortho*-Oxybenzaldehyd. Dagegen liefert die Kombination von *p*-Amidobenzoessäureäthylester mit Methyl-*o*-oxybenzaldehyd, $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^4(CHO)^2$, wie vorläufig mitgeteilt sei, wieder zwei chemisch verschiedene, getrennt erhältliche Isomere, während *p*-Amidobenzoessäuremethylester und *p*-Amidobenzoessäure ähnliche Produkte geben wie mit Salicylaldehyd (s. oben).