

Die Base ist ziemlich löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol, wenig in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. Durch Zusatz von Natriumnitrit-Lösung zu einer salzsauren Lösung der Base scheidet sich ein Azimidkörper aus.

Acetyl-formyl-acetonitril-*o*-phenylendiamin
(Formel V).

Durch Behandeln des oben beschriebenen Monoformyl-Derivates mit kaltem Essigsäureanhydrid in Benzol-Suspension resultiert die Acetyl-formyl-Verbindung, welche, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 173° zeigt.

0.0950 g Sbst.: 16.7 ccm N (17.5°, 708 mm).

$C_{11}H_{11}N_3O_2$ (217). Ber. N 19.35. Gef. N 19.28.

Diese Verbindung ist löslich in Alkohol und heißem Wasser, wenig in Chloroform, noch weniger in kaltem Wasser und Äther.

5-Acetonitril-benzimidazol (Formel VI).

40 g Monoformyl-acetonitril-*o*-phenylendiamin werden in 200 g Eisessig oder Ameisensäure gelöst und 4—5 Stunden im Sieden gehalten. Darauf wird der größte Teil der Säure abdestilliert, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak versetzt. Das ausgeschiedene Produkt läßt sich durch Umkrystallisieren oder Sublimation leicht reinigen. Es schmilzt bei 150°.

0.1500 g Sbst.: 0.3780 g CO_2 , 0.0638 g H_2O .

$C_9H_7N_3$ (157). Ber. C 68.75, H 4.49.

Gef. • 68.49, » 4.66.

Das Acetonitril-benzimidazol löst sich leicht in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, wenig in Benzol und heißem Wasser.

Genf. Organ. Laboratorium der Universität.

199. F. F. Blicke: Über Furfuracrylsäure-allylester.

(Eingegangen am 4. April 1914.)

Im Anschluß an die Arbeit von C. Liebermann und M. Kardos¹⁾ über Polyzimtsäureester habe ich zu ermitteln versucht, wie sich Furfuracrylsäure-allylester unter den Bedingungen des Erhitzens verhält, wie sie A. Kronstein und Fr. Seeligmann²⁾ für den Zimtsäure-allylester angewendet haben. Es hat sich dabei ergeben, daß eine der dem Zimtsäure-allylester ganz parallel laufende Polymerisation stattfindet.

¹⁾ B. 46, 1055 [1913].

²⁾ Seeligmann, Diss., Karlsruhe 1906.

Furfuracrylsäure-allylester, $C_4H_3O.CH:CH.CO_2C_3H_5$.

Der bis jetzt unbekannte Furfuracrylsäure-allylester wurde in folgender Weise dargestellt.

4.5 Gewichtsteile reiner Allylalkohol, 3.3 Tle. Furfuracrylsäure und 1 Gewichtsteil konzentrierter Schwefelsäure werden unter guter Kühlung gemischt und 12 Stunden auf 50—60° erwärmt, wobei die Furfuracrylsäure bald in Lösung geht. Nach Zusatz von Wasser wird dann der überschüssige Allylalkohol mit Wasserdampf abgetrieben, der Ester mit Äther aufgenommen, die ätherische Schicht mit Sodalösung durchgeschüttelt und getrocknet.

Nach Verjagen des Äthers wird der Furfuracrylsäure-allylester im Vakuum destilliert. Er siedet unter 15 mm Druck bei 130—132°. Frisch destilliert, stellt er ein farbloses, in Benzol, Äther und Aceton leicht lösliches Öl dar. Er ist sehr licht- und luftempfindlich, wobei er nach wenigen Stunden gelblich, in einigen Tagen braun wird. Im zugeschmolzenen Rohr und im Dunklen hält er sich monatelang farblos.

Die Ausbeute betrug, auf Furfuracrylsäure berechnet, 60 % der theoretischen.

0.1786 g Sbst.: 0.4377 g CO_2 , 0.0946 g H_2O . — 0.4152 g Sbst. in 4.23 g Äther 1.15° Siedepunkterhöhung.

$C_{10}H_{10}O_3$. Ber. C 67.41, H 5.61, Mol.-Gew. 178.
Gef. » 66.83, » 5.82, » 184.

Furfuracrylsäure-allylester-dibromid,
 $C_4H_3O.CH:CH.CO_2C_3H_5Br_2$.

Der in Schwefelkohlenstoff gelöste Ester addiert 1 Mol. Brom unter Verschwinden der Färbung fast augenblicklich. Nach Verjagen des Lösungsmittels im Vakuumexsiccator bleibt ein Öl zurück, das durch Kühlen und Reiben halbfest wird. Nach dem Aufstreichen auf Ton bleibt es in schneeweißen Krystallen zurück.

Die Krystalle, welche bei 46° schmelzen, lösen sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Wäßrige Feuchtigkeit ist zu vermeiden, da sie sich sonst sehr bald dunkel färben, wobei sie stark nach Allylbromid riechen. Schon etwas angedunkelte Krystalle lassen sich wieder rein erhalten durch Lösen in niedrig siedendem Ligroin und Abdampfen des Ligroins im Vakuumexsiccator. Das Brom dürfte an die Allylgruppe getreten sein.

0.1781 g Sbst.: 0.2223 g CO_2 , 0.0531 g H_2O . — 0.1457 g Sbst.: 0.1641 g Ag Br.

$C_{10}H_{10}O_3Br_2$. Ber. C 35.51, H 2.90, Br 47.32.
Gef. » 35.02, » 3.40, » 47.90.

Polyfurfuracrylsäure-allylester.

Behufs Polymerisierung wurde der Furfuracrylsäure allylester in evakuierten und zugeschmolzenen Glaskugeln mit siedendem Nitrobenzol als Heizflüssigkeit auf 210° längere Zeit erhitzt. Allmählich wird der Ester immer dickflüssiger, und nach etwa 34-stündigem Erhitzen¹⁾ stellt er eine dick sirupartige Flüssigkeit dar, die in kaltem Benzol leicht löslich ist. Gießt man die Benzollösung in ein großes Volumen kalten Äthers, so fällt ein fein verteilter, schwach gelblicher Niederschlag. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen erhält man ein gelbliches, amorphes, stark elektrisches Pulver. Die Ausbeute betrug etwa 27 % des angewendeten monomolekularen Esters.

Für die Analyse wurde mehrmals aus Benzollösung durch Äther umgefällt und im Vakuum bei 65° getrocknet.

0.1717 g Sbst.: 0.4221 g CO₂, 0.0919 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 67.41, H 5.61.

Gef. » 67.04, » 5.94.

0.2471 g Sbst. gaben in 16 g Benzol keine bemerkbare Siedepunktserhöhung.

Das auf diese Weise erhaltene Polymerisationsprodukt kann in ähnlichem Sinne als »Zwischenprodukt« bezeichnet werden, wie dies Seeligmann und Kronstein²⁾ für ihr erst entstehendes Polymeres aus Zimtsäure-allylester tun.

Es löst sich auch in Chloroform und Aceton und ist aus diesen Lösungen mit Äther fällbar. Die Lösungen geben beim Verdunsten ein sprödes Harz. Die Acetonlösung des Zwischenproduktes entfärbt Kaliumpermanganat fast sofort.

Beim Erhitzen des pulverisierten Produktes geht es unter starkem Aufblähen in einen festen, glasigen, sehr spröden Zustand über.

Nach etwa 45-stündigem Erhitzen (in Kugeln mit ca. 5 g monomolekularem Ester) entsteht ein neues Produkt, das in Benzol unlöslich ist und zur Zeit noch näher untersucht wird.

Durch alkoholisches Kali läßt sich der monomolekulare Furfuracrylsäure-allylester glatt verseifen (Schmelzpunkt der zurückgewonnenen Furfuracrylsäure 141°). Das polymere Zwischenprodukt verseift sich gleichfalls leicht durch alkoholisches Kali und gibt eine von der Furfuracrylsäure ganz verschiedene amorphe Säure, die ähnlich wie bei der »Polyzimtsäure« von Liebermann und Kardos³⁾

¹⁾ Für Kugeln, die etwa 5 g Ester enthalten. Bei Anwendung größerer Kugeln muß viel länger erhitzt werden, um denselben Zustand zu erreichen.

²⁾ Seeligmann, Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation, Diss., Karlsruhe 1906.

³⁾ B. 46, 1055 [1913].

mehr Kohlenstoff und Wasserstoff zu enthalten scheint, als die Furfuracrylsäure.

Furfuracrylsäure-methylester¹⁾ polymerisiert sich bei gleichem, selbst vieltägigem Erhitzen, wie oben für den Allylester angegeben, nicht, sondern bleibt unverändert leichtflüssig und in Äther löslich.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

200. G. Reddellen: Über Halochromie bei Anilen.

(Eingegangen am 9. April 1914.)

Vor kurzem²⁾ habe ich auf die weitgehenden Analogien zwischen Anilen und Aldehyden resp. Ketonen bezüglich ihrer chemischen Reaktionen hingewiesen. Unter anderem zeigen, wie ich ausführte, die Keton-anile gerade so wie die entsprechenden Ketone die Eigenschaft, tieferfarbige Additionsprodukte mit Säuren zu bilden. Es tritt also Halochromie an der C:N.C₆H₅-Gruppe gerade so auf wie an der C:O-Gruppe. Auf eine solche Halochromie-Erscheinung bei Anilen hat schon F. J. Moore³⁾ aufmerksam gemacht. Ferner haben Kauffmann⁴⁾ und Semper⁵⁾ darauf hingewiesen. Kauffmann zitiert als Beispiel das Cinnamyliden-anilin, C₆H₅.CH:CH.CH:N.C₆H₅. Tinkler⁶⁾ glaubt aber, zur Deutung der Farbdifferenz zwischen Salz und Base (an dem ganz analogen Beispiel des Cinnamyliden-*p*-toluidins) eine *cis-trans*-Isomerie an den Doppelbindungen in Betracht ziehen zu müssen.

Ich habe das Auftreten der Halochromie an einer Reihe von Keton-anilen näher studiert, weil hier die Verhältnisse sehr einfach liegen und damit die Möglichkeit gegeben war, neues Material zur Theorie der Halochromie herbeizuschaffen. In der folgenden Tabelle finden sich die Farben der Keton-anile, ihrer salzsauren Salze mit

¹⁾ Gibson und Kahnweiler haben diesen Ester bereits über das Silbersalz mit Jodmethyl erhalten (Am. Soc. 12, 315 [1890]). Zweckmäßiger stellt man ihn durch 5-stündiges Erhitzen von 2.5 Gewichtsteilen Furfuracrylsäure, 7 Gewichtsteilen Methylalkohol und 1 Gewichtsteil konzentrierter Schwefelsäure auf 80—90°, im übrigen wie oben angegeben dar. Er siedet, wie Gibson und Kahnweiler angeben, unter 15 mm Druck bei 112° und schmilzt bei 27°.

²⁾ B. 46, 2714 [1913].

³⁾ Am. Soc. 30, 395 [1908].

⁴⁾ Die Valenzlehre, S. 467 (Stuttgart 1911), vergl. auch Kauffmann und Beißwenger, B. 36, 561 [1903].

⁵⁾ A. 381, 245 [1911].

⁶⁾ Soc. 103, 893 [1913].