

Wenn ich vorläufig so in kurzer Weise versucht habe, den Reactionsvorgang bei der Indolbildung aus Weinsäure und Anilin zu erklären, so muss ich jedoch gestehen, dass die Ausbeute an Indol noch weit hinter diesen theoretischen Erwartungen zurücksteht. Theoretisch sollten 18 g Indol aus 100 g Tartranilid entstehen; ich habe bis jetzt die Ausbeute nur auf 6 pCt. der theoretischen gebracht.

Im obigen Sinne soll diese Untersuchung weiter in ausgedehnterem Maassstabe fortgesetzt werden.

Bern. Chem.-analyt. Laboratorium der Hochschule.

#### 478. Heinrich Polikier: Ueber Tartranilid.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem ich constatirt habe, dass sich beim Erhitzen von Tartranilid über den Schmelzpunkt Indol bildet, habe ich mir grössere Quantitäten von Tartranilid darstellen wollen, um die Reaction genauer zu studiren. Nach der alten Methode von Arppe<sup>1)</sup>, welche darin besteht, dass das leicht zu erhaltende saure weinsaure Anilin beim andauernden Erhitzen auf 130—140° in Tartranil und Tartranilid übergeht, ist die Ausbeute an Tartranilid sehr gering. Wird saures weinsaures Anilin über 150° erhitzt, so entsteht hauptsächlich Tartranilsäure<sup>2)</sup> und nur wenig Tartranilid.

Fast theoretische Ausbeute habe ich nach folgendem Verfahren erzielt:

Wird Weinsäure (1 Thl.) in siedendes Anilin (5 Thl.) allmählich eingetragen, so bildet sich zuerst eine weisse Masse (saures weinsaures Anilin), welche nach kurzer Zeit in Lösung geht. Dann wird das überschüssige Anilin abdestillirt, bis die ganze Masse plötzlich erstarrt. Die Reaktionsmasse, welche aus glänzenden, etwas gelb gefärbten Schuppen besteht, wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, dann mehrmals mit siedendem Wasser und zuletzt mit wenig Alkohol gewaschen. Der so erhaltene Körper ist weiss, perlmutterglänzend, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in anderen Lösungsmitteln. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt der Körper unter Zersetzung etwas über 250°.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 93, 352.

<sup>2)</sup> Bischoff und Nastvogel, diese Berichte XXIII, 2047.

0.2941 g Substanz gaben bei der Verbrennung 25.2 ccm feuchten Stickstoff bei 22° C. und 720 mm Druck.

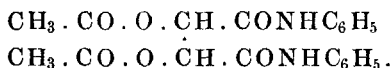
Berechnet		Gefunden
für Tartranilid (C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )		
N	9.33	9.44 pCt.

Mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht geht das Tartranilid allmählich in Lösung. Es wird noch im Sieden erhalten, bis es anfängt sich braun zu färben. Beim Erkalten scheidet sich ein weisser, nadelförmig krystallisirender Körper aus vom Schmp. 227°, welcher leichter in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist, als das Ausgangsmaterial.

0.2724 g Substanz gaben bei 22° C. und 722 mm Druck 18.6 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden
N 7.29	7.37 pCt.

Danach stellt der Körper das Diacetylproduct dar:



Wird Tartranilid mit Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf 150° in geschlossener Röhre erhitzt, so bildet sich ein in äusserst feinen, glänzenden, weissen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmp. 216°. Dieser Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, sehr wenig löslich in Wasser.

0.2150 g Substanz gaben bei der Verbrennung 14.6 ccm feuchten Stickstoff bei 22° C. und 721 mm Druck.

Berechnet		Gefunden
für Triacetylverbindung (C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> )		
N	6.57	6.75 pCt.

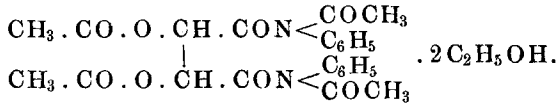
3 g Tartranilid wurden mit 5 g Acetylchlorid in einer Röhre 2 Stunden auf 140° erhitzt. Die Reactionsmasse, welche aus grossen tafelförmigen Krystallen bestand, wurde auf ein Filter gebracht, mit wenig Eisessig gewaschen und in Alkohol aufgelöst. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurden farblose, lange Nadeln erhalten, welche bei 137° schmolzen und beim Erkalten nicht erstarrten. Die halbste, gelbliche, durchsichtige Masse, mit Alkohol behandelt, geht wieder in Krystallform über. Der Körper ist leichter löslich in allen Lösungsmitteln, als die anderen oben beschriebenen Acetylproducte.

0.3655 g Substanz gaben 0.7955 g Kohlensäure und 0.2206 g Wasser.

0.2718 g Substanz gaben bei 15° C. und 720 mm Druck 12.6 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden
C 60.21	59.39 pCt.
H 6.09	6.71 »
N 5.02	5.16 »

Diese Formel entspricht einem Tetraacetylderivat mit 2 Molekülen Krystallalkohol:



Wird Anilin in einer Retorte langsam zum Schmelzen gebracht und die flüssige Masse bis zur Verkohlung abdestillirt, so geht Wasser, Anilin, Indol und ein krystallinischer Körper über, der sich grösstentheils in der Kühlröhre ansammelt. Das ganze Destillat wird mit wenig Alkohol versetzt und der krystallinische Körper abfiltrirt. Noch einfacher und in grösseren Quantitäten kann man den Körper darstellen, indem man direct Weinsäure (1 Thl.) mit Anilin (4 Thl.) in einer Retorte eine halbe Stunde bis zum Sieden des Anilins erhitzt, das überschüssige Anilin abdestillirt und dann auf freier Flamme stark erhitzt, bis in der Retorte nur glänzende Kohle zurückbleibt. Das überdestillirte Anilin wird vom Wasser getrennt, wieder mit Weinsäure versetzt und genau so bearbeitet, wie oben angegeben ist. Diese Operation kann mehrmals wiederholt werden. Das überdestillirte Anilin enthält ziemlich viel von dem aufgelösten krystallinischen Körper, welcher durch verdünnte Salzsäure gefällt werden kann. Dieser Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, weniger in Benzol, ganz unlöslich in Wasser. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol scheiden sich grosse, prismatische Krystalle aus vom Schmp. 220°. Der Körper ist äusserst beständig, wird weder von Säuren, noch von Alkali angegriffen, destillirt unzersetzt bei circa 300°. Die Ausbeute wird höchstens auf 20 pCt. gebracht.

Die Analyse lieferte folgende Werthe für ein Dianilidosuccinanilid:

0.3262 g Substanz gaben 0.8862 g Kohlensäure und 0.1820 g Wasser.

0.2685 g Substanz gaben bei 22° und 717 mm Druck 32.2 ccm feuchten Stickstoff.

0.1840 g Substanz gaben bei 22° und 715 mm Druck 22.4 ccm feuchten Stickstoff.

	Ber. für C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	74.66	74.09	—	—	
H	5.78	6.14	—	—	»
N	12.44	—	12.93	13.12	»
O	7.12	—	—	—	»
	<hr/> 100.00				

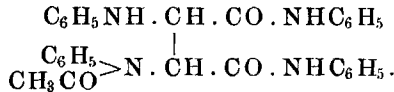
Die Bildung von Dianilidosuccinanilid aus Tartranilid wurde in vorhergehender Mittheilung besprochen. Wird Dianilidosuccinanilid 2 Stunden am Rückflusskühler mit Essigsäureanhydrid gekocht, so

entsteht ein gelber, in grossen blättrigen Krystallen krystallisirender Körper vom Schmp. 252°, welcher sich gegen Lösungsmittel wie das Ausgangsmaterial verhält.

0.1340 g Substanz gaben 14.4 ccm feuchten Stickstoff bei 24° C. und 720 mm Druck.

Ber. für C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Gefunden
N 11.40	11.45 pCt.

Nach der Stickstoffbestimmung liegt eine Monoacetylverbindung vor, wahrscheinlich:



Chemisch-analytisches Laboratorium der Hochschule Bern.

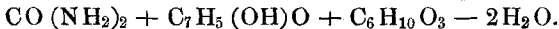
#### 479. P. Biginelli: Ueber Aldehyduramide des Acetessigäthers. II.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine erste Mittheilung<sup>1)</sup> bezog sich auf das Benzureid des Acetessigäthers; in der gegenwärtigen zweiten soll die Allgemeingültigkeit der damals besprochenen Reaction dargethan werden.

Es ist bereits vor langer Zeit von H. Schiff<sup>2)</sup> mitgetheilt worden, dass Harnstoff und Salicylaldehyd sich direct zu

Salicyldiureid, HO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(NH.CO.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, vereinigen. Die Verbindung ist weniger stabil als das entsprechende Benzodiureid, aber sie wird resistenter und den Reactionen zugänglicher, wenn man zuerst im Vacuum und dann bei 90—100° das Wassermolekül austreibt. In solcher Form mit reichlich 2 Mol. Acetessigäther und etwas absolutem Alkohol rückfliessend gekocht, spaltet sich das Diureid in das Aethyl-β-uramidocrotonat von Behrend, während die Reste vereinigt bleiben nach den Proportionen:



In der That kann dieselbe Verbindung direct erhalten werden, wenn man diese drei Constituenten mit Alkohol einige Zeit rückfliessend kochen lässt. In beiden Fällen erstarrt die Masse beim Erkalten krystallinisch und beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man theils kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 199—200°, theils grössere

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 1317.

<sup>2)</sup> Ueber condensirte Harnstoffe, Ann. Chem. Pharm. 151, 186 (1869).