

Ueber die Einwirkung von Anilin auf
Citraconsäure und auf Itaconsäure;
von *Richard Anschütz* und *Ferdinand Reuter*.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen den 28. September 1889.)

Der eine von uns hat vor einiger Zeit darzulegen versucht, dafs die Maleinsäure sehr wahrscheinlich als γ -Dioxy-lacton aufzufassen sei. Von hervorragender Bedeutung für die Begründung dieser Auffassung ist die Umwandlung des Maleinanils in Fumaranilsäure und Fumarsäure durch Alkalien und Erdalkalien. Ferner hatte der eine von uns gemeinschaftlich mit Herrn Wirtz*) gefunden, dafs das doppelt gebundene Kohlenstoffatompaar in dem Maleinanil leicht unter Lösung der doppelten Bindung Anilin addirt und in Phenylasparagin-anil übergeht. Einmal die in der Erkenntnifs der Beziehungen von Maleinanil und Fumaranilsäure zu Maleinsäure und Fumarsäure gewonnene experimentelle Grundlage für die γ -Dioxy-lactonformel der Maleinsäure, dann die merkwürdig leichte Addition von Anilin an die doppelt gebundenen Kohlenstoff-atome des Maleinanils liefsen es nothwendig erscheinen, von diesen neuen Gesichtspunkten aus die Arbeiten über die Anilide der Mesaconsäure, Citraconsäure und Itaconsäure zu wiederholen. Die Aussicht, viele bekannte Reactionen ausführen zu müssen und nichts Anderes zu finden als das schon Bekannte, schreckte uns dabei nicht zurück, denn bei der Wichtigkeit, welche die Chemie der genannten Substanzen für die jetzige Entwicklungsphase der organischen Chemie überhaupt besitzt, kann die experimentelle Grundlage der theoretischen Betrachtungen nicht sicher genug angelegt werden.

*) Diese Annalen **239**, 160.

Die nachfolgende Abhandlung besteht aus zwei Theilen; sie handelt :

- I. Von der Einwirkung von Anilin auf Citraconsäure und Citraconsäureanhydrid;
- IIa. Von der Einwirkung von Anilin auf Itaconsäure und Itaconsäureanhydrid;
- b. Von der Einwirkung von p-Toluidin, Phenylhydrazin und α -Naphthylamin auf Itaconsäure.

Die unter IIb beschriebenen Substanzen hat Herr Oswald Scharfenberg dargestellt und analysirt.

I. Ueber die Einwirkung von Anilin auf Citraconsäure und Citraconsäureanhydrid.

Das Verhalten der Citraconsäure und ihres Anhydrides gegen Anilin ist uns durch die grundlegenden Versuche von Gottlieb*), dem Entdecker der Mesaconsäure, bekannt geworden. Gottlieb erhielt sowohl beim Erhitzen von Anilin mit Citraconsäureanhydrid für sich, als auch beim Kochen einer wässerigen Lösung von Citraconsäure oder citraconsaurem Ammonium mit Anilin, das bei 96° schmelzende Citraconanil, das sich also ungemein leicht bildet. Durch Erwärmen des Citraconanils mit verdünnter wässriger Ammoniaklösung stellte Gottlieb mit sehr mangelhafter Ausbeute das Ammoniumsalz einer Säure dar, die er Citraconanilsäure nannte. Ueber den Schmelzpunkt dieser Citraconanilsäure, wie wir die Säure ebenfalls vorläufig nennen wollen, macht Gottlieb keine Angabe.

Die Erfahrungen von Gottlieb wurden vor einiger Zeit ergänzt durch die Beobachtung von Michael und Palmer**), dafs sich aus einer Lösung von Monoanilin-

*) Diese Annalen 77, 277.

**) Americ. chem. J. 9, 189.

citraconat beim Stehen in der Kälte eine bei 175° schmelzende Säure abscheidet, der sie die Formel $\text{HOCO}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ zuschreiben. Die Identität oder Verschiedenheit mit Gottlieb's Citraconanilsäure lassen Michael und Palmer unentschieden, indem sie ausdrücklich darauf hinweisen, daß zwei isomere Anilsäuren der Citraconsäure möglich seien. Ferner bemerken Michael und Palmer, daß eine Lösung von Dianilincitraconat beim Stehen in der Kälte kein Anilid bilde, aber beim Erwärmen das bei 98° schmelzende Anil ausscheide.

Die außerordentliche Leichtigkeit, mit der sich das Citraconanil aus Citraconsäure und Anilin bildet, liefs Gottlieb daran zweifeln, daß ein Anilinsalz der Citraconsäure überhaupt dargestellt werden könne. Michael und Palmer nehmen stillschweigend an, daß bei der Auflösung äquivalenter Mengen Anilin und Citraconsäure in Wasser Monoanilincitraconat entstehe. Um kein Glied in der Reihe der Einwirkungsproducte von Anilin auf Citraconsäure zu überspringen, haben wir zunächst versucht, das Monoanilincitraconat in reinem Zustand zu gewinnen.

Monoanilincitraconat, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. — Nach den Erfahrungen von Gottlieb schien es zweckmäfsig das Wasser bei der Darstellung des Monoanilincitraconates auszuschliessen. Eine Lösung von 1 g Citraconsäure in 10 cbcm trockenem Aether wurde zu einer Lösung der monomolecularen Menge von 0,72 g Anilin in 5 cbcm trockenem Aether gegossen. Ferner wurde eine Lösung der dimolecularen Menge von 1,44 g Anilin in 10 cbcm Aether mit einer Lösung von 1 g Citraconsäure in 10 cbcm trockenem Aether versetzt.

In beiden Fällen schied sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine gallertartige Masse aus, die allmählich von selbst, rasch beim Schütteln strahlig krystallinisch erstarrte. Die mit Aether gewaschenen Verbindungen zeigten gegen

Lösungsmittel und bei der Schmelzpunktsbestimmung das gleiche Verhalten. Es wurde daher in die ätherischen Mutterlaugen beider trockene Salzsäure eingeleitet und hierdurch aus der bei dem zweiten Versuch erhaltenen klaren Flüssigkeit die Hälfte des Anilins in Form des chlorwasserstoffsäuren Salzes wiedergewonnen.

Die Analysen des krystallinischen Productes ergaben scharf auf Monoanilincitraconat stimmende Werthe :

1. 0,2054 g Substanz lieferten mit Bleichromat unter Kupfervorlage verbrannt 0,4433 CO₂ und 0,1110 H₂O.
2. 0,2117 g Substanz lieferten 0,4601 CO₂ und 0,1157 H₂O.
3. 0,4558 g " " 25 cbcm Stickstoff bei 3° unter 758 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ NO ₄	Gefunden		
		1.	1.	3.
C	59,19	58,86	59,25	—
H	5,83	6,00	6,07	—
N	6,27	—	—	6,75
O	28,70	—	—	—
	99,99.			

Es entsteht also Monoanilincitraconat, einerlei ob man die mono- oder die dimoleculare Menge Anilin mit Citraconsäure unter den oben beschriebenen Bedingungen in Reaction bringt. Das Monoanilincitraconat ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, es schmilzt bei 90° unter Zersetzung und wird dann wieder fest, indem es durch Abspaltung von Wasser zunächst in die bei 153° schmelzende Mesaconanilsäure übergeht. Kocht man die wässrige Lösung des Monoanilincitraconates, so krystallisirt nach dem Erkalten Citraconanil aus.

Mesaconanilsäure.

Wir bezeichnen die Verbindung, welche Gottlieb auf Grund ihrer Bildung aus Citraconanil mit Ammoniak als Citraconanilsäure betrachtet, mit dem Namen Mesaconanilsäure, weil sie beim Behandeln mit starken Basen in Mesaconsäure

und Anilin zerlegt wird. Wir wiederholten zunächst den Versuch von Gottlieb mit der Abänderung, daß wir das Ammoniak durch Barytwasser ersetzten*).

Das zu den Versuchen nöthige Citraconanil wurde durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit Anilin auf 167 bis 170° dargestellt und durch Rectification unter stark vermindertem Druck gereinigt. Es siedet unter etwa 12 mm Druck constant bei 171 bis 172°**) (Temperatur des Paraffinbades 190°). Das destillirte Citraconanil ergab bei der Analyse folgendes Resultat :

1. 0,2449 g Substanz lieferten 0,6325 CO₂ und 0,1100 H₂O.
2. 0,2115 g " " 0,5461 " " 0,0942 "
3. 0,4982 g " " 33,2 cbcm Stickstoff bei 9,5° unter
754,5 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ H ₉ NO ₂	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	70,58	70,43	70,42	—
H	4,81	4,99	4,95	—
N	7,49	—	—	7,94
O	17,11	—	—	—
	99,99.			

Zur Darstellung der Mesaconanilsäure aus Citraconanil erwärmten wir das fein gepulverte Anil mit Barytwasser bis Lösung eintrat, fällten den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure, filtrirten und schieden aus dem Filtrat die Mesaconanilsäure mit Salzsäure ab. Die trockene Mesaconanilsäure bildet ein blendend weißes Pulver, das beim Reiben stark electricisch wird, bei 153° schmilzt und bei höherem Erhitzen für sich, sowie beim Kochen seiner wässrigen Lösung in Citraconanil übergeht. In Lösungen von Alkalicarbonaten ist die Anilsäure

*) Vergl. diese Annalen **239**, 144.

**) Vergl. Anschütz : Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium. Bonn 1887. S. 23.

in der Kälte leicht löslich und aus diesen Lösungen wird sie durch Säuren unverändert niedergeschlagen.

1. 0,2020 g Substanz lieferten 0,4763 CO₂ und 0,0994 H₂O.
2. 0,2189 g " " 0,5150 " " 0,1100 "
3. 0,4399 g " " 26,8 cbcm Stickstoff bei 10,8° unter
759 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ NO ₃	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	64,39	64,30	64,16	—
H	5,36	5,47	5,58	—
N	6,83	—	—	7,26
O	23,42	—	—	—
100,00.				

Hierauf wiederholten wir den oben beschriebenen Versuch von Michael und Palmer zur Darstellung der bei 175° schmelzenden *) Citraconanilsäure. Aequimoleculare Mengen Anilin und Citraconsäure wurden in Wasser gelöst und die erhaltene klare Flüssigkeit mehrere Wochen sich selbst überlassen, bis sich die nach mehreren Stunden beginnende Abscheidung nicht mehr zu vermehren schien. Schon beim Betrachten der abgesetzten krystallinischen Massen mit unbewaffnetem Auge konnte man wahrnehmen, dafs sich neben einer in Hauptmenge vorhandenen weifsen Verbindung kleine Nadelchen zeigten. Die Nadelchen sind nichts anderes als das bei 96° schmelzende Citraconanil, das bei der Behandlung der abfiltrirten Abscheidung mit einer Natriumcarbonatlösung ungelöst zurückbleibt. Aus der Natriumcarbonatlösung wurde mit Säuren eine Verbindung niedergeschlagen, die bei 153° constant schmolz und sich in jeder Hinsicht identisch erwies mit der aus Citraconanil mittelst Barytwasser gewonnenen Mesaconanilsäure.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1376; Americ. chem. J. **9**, 187, Anm. 1) und 198.

Am bequemsten erhält man die Mесаconanilsäure bei der Einwirkung von Anilin auf Citraconsäureanhydrid. Beim Vermischen äquimolecularer Mengen beider Substanzen findet eine beträchtliche Wärmeentwicklung statt und wenn man nicht für gute Kühlung sorgt, so erhält man ein anilhaltiges unregelmäßig zwischen 140 und 150° schmelzendes Product. Am besten löst man Anhydrid und Anilin in trockenem Aether oder Chloroform und vermischt die Lösungen unter Kühlung. Die in den genannten Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Mесаconanilsäure scheidet sich alsdann fast vollständig ab und ist sofort rein.

Kocht man die Anilsäure kurze Zeit mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich nach dem Erkalten Mесаconsäure ab. Man darf hieraus gleichwohl noch nicht den Schluss ziehen, dafs die Anilsäure ein Abkömmling der Mесаconsäure sei, denn Citraconsäure, ebenso lang mit der gleichen Menge Salzsäure gekocht, giebt nach dem Erkalten der Flüssigkeit ebenfalls Mесаconsäure.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von Alkalien oder Erdalkalien, indem diese die Anilsäure gleichfalls in Anilin und Mесаconsäure spalten, eine Umwandlung der Citraconsäure in Mесаconsäure aber nicht veranlassen.

Nach verschiedenen Versuchen, mit alkoholischer oder wässriger Kalilauge der Anilsäure das Anilin zu entziehen, blieben wir bei folgendem Verfahren stehen: 2 g Anilsäure wurden mit der 3 Mol. entsprechenden Menge Kalihydrat und 3 ccm Wasser im geschlossenen Rohr anderthalb Stunden im siedenden Wasser erhitzt. Alsdann hatten sich zwei Flüssigkeitsschichten gebildet, die obere bestand aus Anilin, die untere aus der wässrigen Lösung von mesaconsaurem Kalium und Kaliumoxydhydrat. Um die Reaction mit Sicherheit zu Ende zu führen, wurde das Erhitzen noch anderthalb Stunden fortgesetzt. Nach dem Erkalten wurde das abgespaltene Anilin

mit Aether aufgenommen und aus der mit Wasser gewaschenen, dann getrockneten Lösung mittelst trockener Salzsäure gefällt; statt der berechneten 1,3 g wurde gewöhnlich etwas über 1 g Anilinchlorhydrat erhalten. Die wässerige Lösung wurde unter äußerer Kühlung mit Schwefelsäure versetzt. Hierbei schied sich die Mesaconsäure theilweise ab, den Rest entzogen wir der wässerigen Lösung durch Aether. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende rohe Mesaconsäure sah bräunlich aus, ihre Menge betrug durchschnittlich 1 g statt 1,3 g. Nach einmaligem Umkrystallisiren schmolz die Säure bei 201 bis 202°, war jedoch immer noch etwas bräunlich gefärbt; um sie weiter zu reinigen, wurde ihre wässerige Lösung mit etwas Thierkohle gekocht. Die so erhaltene weifse Säure war rein :

1. 0,2308 g Substanz lieferten 0,3900 CO₂ und 0,0968 H₂O.

2. 0,2501 g " " " 0,4217 " " 0,1071 "

	Berechnet für C ₆ H ₆ O ₄	Gefunden	
		1.	2.
C	46,15	46,09	45,99
H	4,62	4,66	4,76
O	49,23	—	—

Wir haben auf diesem Weg 10 g vollkommen weifse Mesaconsäure gewonnen. Mit überschüssigem Barytwasser erhielten wir nach mehrtägigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° aus der Anilsäure ebenfalls Mesaconsäure, die sofort nahezu rein war.

Ein Controlversuch mit Citraconsäure ergab, dafs diese Säure gegen Kalilauge vollkommen beständig ist. Nach dreistündigem Erhitzen von 3 g Citraconsäure mit der 3 Mol. entsprechenden Menge Kalihydrat und einigen Cubikcentimetern Wasser fand sich nur unveränderte Citraconsäure vor. Säuert man eine concentrirte Lösung von citraconsaurem Kalium mit Salzsäure an, so setzen sich meist nach einiger Zeit perlmutterglänzende Krystalschüppchen ab, die aus *saurem citra-*

consaurem Kalium bestehen. Wir haben der Sicherheit halber 1 g Citraconsäure mit 0,82 g Kalihydrat (2 Mol.) neutralisirt und zu der 4 bis 5 cbcm betragenden Lösung eine Lösung von 1 g Citraconsäure in 3 cbcm Wasser gefügt, worauf sich ebenfalls die perlmutterglänzenden Krystallschüppchen auschieden.

Die Analyse 1 wurde mit Salz angestellt, welches bei dem Controlversuch erhalten worden war, Analyse 2 mit dem direct bereiteten Salz :

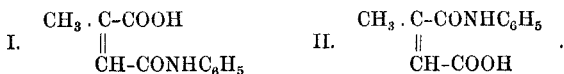
1.	0,1632 g Substanz	ergaben	0,0840	SO ₄ K ₂ .
2.	0,2141 g	" "	0,1112	" "
		Berechnet für		Gefunden
		C ₆ H ₅ KO ₄		1. 2.
	K	23,28		23,06 23,28.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dafs die Anilsäuren :

1. aus Citraconanil und Barytwasser,
2. aus Citraconsäureanhydrid und Anilin,
3. aus Monoanilincitraconat

identisch sind, ferner, dafs bei der Behandlung der Anilsäure aus Citraconsäureanhydrid und Anilin mit überschüssiger Kalilauge oder Barytwasser : Mesaconsäure entsteht. Auf Grund der Bildungsweisen 1 und 3 der Anilsäure haben Gottlieb, sowie Michael und Palmer dieselbe als Citraconanilsäure aufgefaßt und bezeichnet; auf Grund ihrer Zersetzung in Mesaconsäure und Anilin mittelst Kaliumoxydhydrat oder Barythydrat schlagen wir für die Säure den Namen *Mesaconanilsäure* vor.

Der Mesaconanilsäure kommt wahrscheinlich eine der beiden folgenden Formeln zu :



Michael und Palmer haben sich aus uns unbekanntem

Gründen für die Formel II erklärt, wir müssen gestehen, diese Frage zur Zeit noch nicht entscheiden zu können.

Aus den mit dem Citraconsäureanhydrid ausgeführten Versuchen geht ferner hervor, dafs dasselbe sich zwar mit Anilin zu Mesaconanilsäure in analoger Art verbindet, wie das Maleinsäureanhydrid mit Anilin zu Fumaranilsäure, andererseits aber addirt das Citraconanil kein Anilin, wie besondere Versuche zeigten, während das Maleinanil mit Anilin so leicht in Phenylasparaginanil übergeht. In Bezug auf die Fähigkeit, Anilin zu addiren, ist die Itaconsäure, wie wir zeigen werden, der Maleinsäure viel ähnlicher wie die Citraconsäure. Der eine von uns hatte schon früher darauf hinzuweisen, dafs in mehr als einer Beziehung Maleinsäure und Itaconsäure sich ähnlicher verhalten, als Maleinsäure und Citraconsäure oder Citraconsäure und Itaconsäure.

IIa. Einwirkung von Anilin auf Itaconsäure und Itaconsäureanhydrid.

Die Kenntnifs zweier Anilinabkömmlinge der Itaconsäure verdanken wir ebenfalls Gottlieb, der dieselben als Itaconanilsäure und als Itaconanilid bezeichnete und denselben folgende Formeln beilegte :



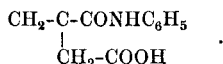
Zum Verständnifs dieser Formeln sei bemerkt, dafs Gottlieb die Itaconsäure, weil sie weder ein saures Silbersalz noch ein Anil zu bilden vermöchte, für eine einbasische Säure hielt und demgemäß in dem Itaconanilid das Anilid dieser einbasischen Säure, in der Itaconanilsäure eine Verbindung des Itaconanilids mit Itaconsäure sah.

Gottlieb erhielt die Itaconanilsäure dadurch, dafs er einen Ueberschuß von Itaconsäure mit Anilin versetzte, die Lösung des sauren itaconsauren Salzes zur Trockene ein-

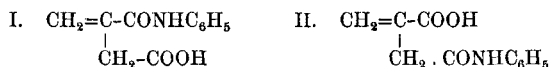
dampfte und etwas über 100° erhitzte. Das sogenannte Itaconanilid stellte Gottlieb dar, indem er mit einem Ueberschufs von Anilin vermishtes Itaconsäurehydrat in einer Retorte auf 182° erwärmte und nach dem Abdestilliren von Wasser und Anilin den Rückstand aus 80 procentigem Alkohol umkrystallisirte.

Später wurde die zweibasische Natur der Itaconsäure erkannt und Gottlieb's Itaconanilsäure wohl allgemein die Formel $C_5H_5O_3NH.C_6H_5$, seinem Itaconanilid die Formel $C_5H_4O_2(NHC_6H_5)_2$ zugeschrieben.

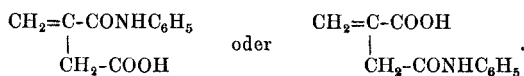
In neuerer Zeit zeigten Michael und Palmer, dafs Gottlieb's Itaconanilsäure sich bereits beim Kochen einer Lösung von 5 g Itaconsäure in 50 cbcm Wasser mit 3 g Anilin, sowie bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Monoanilinitaconat in 10 Th. Wasser bildet. Sie sehen darin einen Beweis, dafs die Itaconsäure in die Maleinsäurereihe gehört und ertheilen der sogenannten Itaconanilsäure die Constitutionsformel :



Warum Michael und Palmer von den Formeln für die beiden von der Itaconsäure theoretisch sich ableitenden Anilsäuren :



für die von Gottlieb als Itaconanilsäure bezeichnete Substanz gerade die Formel I bevorzugen, theilen die beiden Forscher nicht mit. Im Nachfolgenden werden wir zeigen, dafs Gottlieb's Itaconanilsäure keine der beiden Formeln I und II zukommt; wir werden deshalb diese Anilsäure vorläufig als „Pseudoitaconanilsäure“, und Gottlieb's Itaconanilid als „Pseudoitaconanilid“ bezeichnen.

Itaconanilsäure,

Angesichts der glatten Bildung der Mesoconanilsäure aus Citraconsäureanhydrid und Anilin haben wir zunächst diese Reaction auf das von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Herrn W. Petri*) entdeckte Itaconsäureanhydrid übertragen.

Erwärmt man 1 g Itaconsäureanhydrid auf dem Paraffinbad bis zum Schmelzen und fügt die äquimoleculare Menge Anilin hinzu, so erstarrt sofort die ganze Masse. Den bei dieser Reaction als Hauptproduct entstehenden neuen Körper erhält man rein, wenn man 1 g Itaconsäureanhydrid in der nöthigen Menge trockenen Aethers löst und unter guter Kühlung eine Lösung der äquimolecularen Menge Anilin in 5 cbcm trockenem Aether allmählich hinzufügt. Die nach wenigen Stunden fast quantitativ abgeschiedene neue Verbindung schmilzt bei 151,5°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und in Aether. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. In Natriumcarbonatlösung löst sich die neue Säure in der Kälte leicht auf und durch Mineralsäuren und Essigsäure wird sie unverändert gefällt.

Zur Analyse diente die direct aus Aether abgeschiedene, mit Aether ausgewaschene Verbindung; die Zahlen stimmen genau auf die Formel der Itaconanilsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$.

1. 0,2285 g Substanz lieferten 0,5389 CO_2 und 0,1172 H_2O .
2. 0,5201 g " " 30,2 cbcm Stickstoff bei 4° unter 759,9 mm Druck.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1539.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3$	Gefunden	
		1.	2.
C	64,39	64,32	—
H	5,36	5,69	—
N	6,83	—	7,13
O	23,42	—	—
	100,00.		

Schon durch Kochen mit Wasser erleidet die Anilsäure eine geringe Zersetzung; kocht man sie kurze Zeit mit Salzsäure oder Kalilauge, so giebt sie ihren Anilinrest ab und geht in Itaconsäure über.

Entstehung, Analyse und Verhalten sprechen demnach dafür, dafs in der bei $151,5^{\circ}$ schmelzenden Säure eine der beiden denkbaren Itaconanilsäuren vorliegt.

Pseudoitaconanilsäure.

Wir wiederholten zunächst die Versuche, bei welchen Michael und Palmer die Entstehung der Pseudoitaconanilsäure beobachtet hatten und können deren Angaben bestätigen. Die durch Kochen einer Lösung von Monoanilinitaconat erhaltene Pseudoitaconanilsäure haben wir nochmals analysirt und die Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO_3$ bestätigt gefunden.

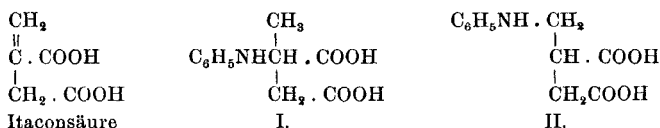
Der nächstliegende Gedanke war nun der, dafs die Itaconanilsäure aus Itaconsäureanhydrid die eine und die Pseudoitaconanilsäure die andere der beiden der Theorie nach denkbaren Itaconanilsäuren vorstelle. Das Verhalten der Pseudoitaconanilsäure schliesst jedoch diese Auffassung aus.

2 g Pseudoitaconanilsäure wurden mit der 3 Mol. entsprechenden Menge Kalihydrat und 3 cbcm Wasser 6 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Die Reactionsmasse gab an Aether keine Spur Anilin ab und die wässrige Lösung schied beim Ansäuern mit Schwefelsäure die unveränderte Pseudoitaconanilsäure aus. Nach einstündigem Kochen einer Lösung der Pseudoitaconanilsäure in überschüssiger Salz-

säure wurde beim Erkalten ebenfalls die unveränderte Pseudoitaconanilsäure zurückerhalten.

Diese auffallende Beständigkeit der Pseudoitaconanilsäure gegen concentrirte Kalilauge und concentrirte Salzsäure steht in directem Gegensatz zu dem Verhalten der Itaconanilsäure gegen diese Reagentien. *Die Pseudoitaconanilsäure verhält sich nicht wie eine Anilsäure, wenn sie auch die empirische Zusammensetzung einer solchen hat.*

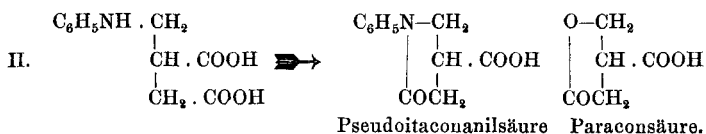
Folgende Ueberlegung führte zu einer Pseudoitaconanilsäureformel, welche das Verhalten der Säure in zufriedenstellender Weise erklärt. Nimmt man an, dafs sich das Anilin an Itaconsäure analog wie an Maleinsäure addirt, so könnte dies in zweierlei Art geschehen :



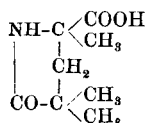
Wenn nun bei einer der beiden Anilidobrenzweinsäuren eine Abspaltung der Elemente von Wasser aus Imid und Carboxyl stattfinden würde, so käme man zu einer der Itaconanilsäure aus Itaconsäureanhydrid isomeren einbasischen Säure, von der es verständlich wäre, dafs sie ihren Anilinrest weder beim Kochen mit Kalilauge noch mit Salzsäure abgibt. Eine derartige Wasserabspaltung wurde bei der Phenylasparaginsäure aus Maleinsäure nicht beobachtet.

Nun ist in der Phenylasparaginsäure der Anilinrest mit einem Kohlenstoffatom verbunden, welches zu dem einen Carboxyl in α -, zu dem zweiten in β -Stellung steht; genau die gleiche Stellung nimmt der Anilinrest in der Anilidobrenzweinsäureformel I ein, bei dieser ist daher ebenso wenig eine Wasserabspaltung wahrscheinlich wie bei der Phenylasparaginsäure. In der Anilidobrenzweinsäureformel II dagegen ist der Anilinrest mit einem Kohlenstoffatom verbunden, das zwar zu

einem Carboxyl ebenfalls die β -, zu dem anderen aber die γ -Stellung einnimmt. Wenn sich die Anilidogruppe der Anilidobrenzweinsäure II mit dem γ -Carboxyl unter Wasserabspaltung verbindet, so würde ein der Paraconsäure analoger Körper entstehen, eine Paraconsäure, deren Lactonsauerstoff durch Phenylimid ersetzt ist :



Die Paraconsäure gehört zu den Lactoncarbonsäuren, die Pseudoitaconanilsäure gemäß der entwickelten Formel zu den Lactamcarbonsäuren. Dafs derartige Substanzen den Stickstoff in durch Alkalien und Säuren schwer löslicher Bindung enthalten, ist bekannt. Es sei nur an die in ihrer Constitution von Pinner*) erkannte Mesitylsäure :



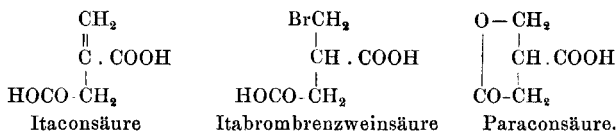
erinnert, deren Beständigkeit gegen Salzsäure und alkoholische Kalilauge Pinner ganz besonders hervorhebt.

Von dem im Vorstehenden dargelegten Gedankengang ausgehend haben wir versucht auf experimentellem Wege die Constitution der Pseudoitaconanilsäure aufzuklären.

Synthese der Pseudoitaconanilsäure.

In der Itabrombrenzweinsäure befindet sich das Bromatom in γ -Stellung zu der einen Carboxylgruppe, denn aus der Itabrombrenzweinsäure entsteht beim Kochen mit Wasser das Lacton der Itamalsäure, die Paraconsäure.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 583.



Gelang es in der Itabrombrenzweinsäure das Brom durch den Anilinrest zu ersetzen, so durfte man hoffen durch Wasserabspaltung die der Paraconsäure entsprechende Säure zu erhalten, in welcher sich an Stelle des Lactonsauerstoffs die $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ -Gruppe befindet. Um die Paraconsäurebildung nach Möglichkeit auszuschließen, gingen wir statt von der freien Itabrombrenzweinsäure von ihrem Aethyläther aus.

Der Itabrombrenzweinsäureäthyläther ist bereits von Swarts beschrieben worden, der ihn durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von Itabrombrenzweinsäure in Alkohol darstellte. Wir erhielten denselben, indem wir eine Lösung von Itabrombrenzweinsäure, bereitet aus Itaconsäure durch Behandeln mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig, oder eine Lösung von Itaconsäure in der drei- bis vierfachen Menge Aethylalkohol mit Bromwasserstoff unter Abkühlung sättigten und nach mehrtägigem Stehen unter stark vermindertem Druck rectificirten. Unter etwa 12 mm Druck siedet der Itabrombrenzweinsäureäthyläther constant bei 140° (die Temperatur des Paraffinbades betrug 156°)

1. 0,2261 g Substanz lieferten 0,3359 CO_2 und 0,1150 H_2O .
2. 0,2001 g " " 0,2964 " " 0,1036 "
3. 0,4695 g " " 0,3277 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	40,45	40,52	40,39	—
H	5,61	5,65	5,75	—
Br	29,96	—	—	29,70
O	23,98	—	—	—
	100,00.			

Erhitzt man 7 g Itabrombrenzweinsäure-äthyläther gelöst in 12 cbcm absolutem Alkohol mit der dimolecularen Menge

Anilin 4 bis 5 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100°, so scheidet sich beim Erkalten der größte Theil des bromwasserstoffsäuren Anilins in compacten Krystallen ab. Die über den Krystallen befindliche alkoholische Lösung wurde rasch hintereinander mehrmals mit Wasser geschüttelt. Ein leicht bräunlich gefärbtes Oel, das einen schwachen aber eigenthümlichen an Citraconsäureäther erinnernden Geruch besaß, blieb zurück. Dieses Oel wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, filtrirt und schliesslich der Aether im Wasserstoffstrom unter stark vermindertem Druck abgedunstet. Versuche das trockne Oel unter stark vermindertem Druck zum Zweck weiterer Reinigung zu destilliren schlugen gänzlich fehl. Wir mußten uns daher mit der Analyse des rohen Productes begnügen, wobei natürlich völlig zufriedenstellende Resultate nicht zu erwarten waren. Immerhin stimmen die Zahlen für Kohlenstoff und Stickstoff leidlich auf den erwarteten Itaanilidobrenzweinsäure-äthyläther.

1. 0,2216 g Substanz lieferten 0,5243 CO₂ und 0,1327 H₂O.
2. 0,4686 g " " " 23 ccm Stickstoff bei 6° unter 758,4 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	Gefunden	
		1.	2.
C	64,51	64,53	—
H	7,52	6,65	—
N	5,03	—	5,96
O	22,94	—	—
	100,00.		

Wir sind uns wohl bewußt, daß die Beweisführung hier einen schwachen Punkt besitzt und wir werden uns bemühen durch Anwendung von Itabrombrenzweinsäuremethyläther und einer anderen aromatischen primären Base z. B. p-Toluidin zu einem krystallisirten Ita-p-toluido-brenzweinsäuremethyläther zu gelangen, der sich durch Krystallisation reinigen läßt.

Durch Verseifen würde daraus die von Herrn Scharfenberg bereits direct aus Itaconsäure und p-Toluidin bereitete p-Toluidoparaconsäure entstehen müssen.

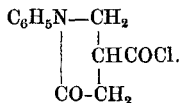
Kocht man den rohen, auf die oben beschriebene Art erhaltenen und von Anilin befreiten Ita-anilido-brenzweinsäure-äthyläther unter Zusatz von etwas Alkohol mit überschüssiger concentrirter Kalilauge anderthalb Stunden lang am Rückflusskühler, so geht alles Oel in Lösung. Säuert man jetzt mit Salzsäure an und dampft ein, so scheiden sich beim Erkalten erhebliche Mengen von Pseudoitaconanilsäure aus; nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser schmolz dieselbe bei 190°.

0,4390 g Substanz lieferten 25,8 cbcm Stickstoff bei 6° unter 758,4 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3$	Gefunden
N	6,83	7,14.

Hiernach scheint an der Richtigkeit der Auffassung der Pseudoitaconanilsäure als Anilidoparaconsäure kaum noch zu zweifeln. In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung steht das Verhalten der Pseudoitaconanilsäure gegen Phosphorpentachlorid.

Pseudoitaconanilsäurechlorid,



Nach den Erfahrungen, die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Succinanilsäure und die Fumaranilsäure gemacht wurden, war es wenig wahrscheinlich, daß die Pseudoitaconanilsäure ein ihr entsprechendes Chlorid liefern würde, wenn sie den genannten Anilsäuren entsprechend zusammengesetzt war, während dies allerdings zu erwarten

stand bei einer Verbindung von der Constitution wie wir sie der Pseudoitaconanilsäure zuschreiben.

Erwärmt man Pseudoitaconanilsäure (5 g) in Chloroform (15 cbcm) suspendirt mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid auf etwa 50°, so erfolgt unter gleichmäßiger Salzsäureentwicklung die allmähliche Lösung der Säure. Nach Beendigung der Gasentbindung wird die erkaltete Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck und etwa 30° Badtemperatur destillirt, um Chloroform und Phosphoroxychlorid möglichst zu entfernen. Es bleibt ein fester krystallinischer, wenig gelb gefärbter Rückstand, der sich begierig mit Wasser umsetzt und deshalb zur Entfernung von anhängendem Phosphoroxychlorid auf einen scharf getrockneten im Vacuumexsiccator abgekühlten Thonscherben gebracht wurde und nach zweistündigem Verweilen über Phosphorsäureanhydrid im Vacuumexsiccator direct analysirt wurde; zwei Chlorbestimmungen lieferten auf Pseudoitaconanilsäurechlorid annähernd stimmende Werthe:

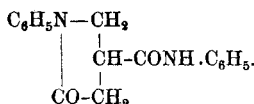
1. 0,4505 g Substanz ergaben 0,2831 AgCl.

2. 0,4134 g " " 0,2796 "

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₁ H ₁₀ NO ₂ Cl	1.	2.
Cl	15,88	15,61	16,73.

Behandelt man das Pseudoitaconanilsäurechlorid mit Wasser, so geht es ungemein leicht in die bei 190° schmelzende Pseudoitaconanilsäure über, eine Eigenschaft, welche eine exacte Schmelzpunktbestimmung bis jetzt nicht gelingen liefs.

Pseudoitaconanilsäureanilid,



Nach der Art der Darstellung des Itaconanilids durch Erhitzen von Itaconsäure mit Anilin auf 182° lag es nahe

die Pseudoitaconanilsäure als Zwischenproduct bei der Bildung des Itaconanilids zu betrachten und in letzterer Verbindung das Anilid der ersteren zu vermuthen. So Vieles auch diese Auffassung für sich haben mochte, so war es doch nothwendig den genetischen Zusammenhang beider Substanzen dadurch zu beweisen, dafs man unter geeigneten Bedingungen die Pseudoitaconanilsäure aus Pseudoitaconanilsäure-anilid und umgekehrt aus ersterer das letztere darstellte.

Bei der ungemeynen Beständigkeit der Pseudoitaconanilsäure gegen Säuren schien es am einfachsten das Pseudoitaconanilsäureanilid mit überschüssiger concentrirter Salzsäure zu kochen. In der That löst es sich bei dieser Behandlung allmählich auf und nach dem Erkalten der Lösung krystallisirt reine, bei 190° schmelzende Pseudoitaconanilsäure aus.

0,4656 g Substanz lieferten 26 cbcm Stickstoff bei 4° unter 758,9 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3$	Gefunden
N	6,83	6,85.

Ebenso einfach läfst sich aus dem Pseudoitaconanilsäurechlorid das entsprechende Anilid bereiten. Man löst zu diesem Zwecke Pseudoitaconanilsäurechlorid in Chloroform und fügt die dimoleculare Menge Anilin hinzu. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, von Chloroform befreit und mit Wasser behandelt. Der alsdann bleibende Rückstand erwies sich als in jeder Beziehung identisch mit Gottlieb's „Itaconsäureanilid“, dessen Identität mit dem Anilid der Pseudoitaconanilsäure demnach völlig sicher gestellt ist. Das aus dem Pseudoitaconanilsäurechlorid erhaltene Anilid lieferte bei der Analyse folgendes Resultat :

1. 0,2225 g Substanz ergaben 0,5925 CO_2 und 0,1190 H_2O .
2. 0,2516 g " " 21,5 cbcm Stickstoff bei 3° unter 741,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O_2$	Gefunden	
		1.	2.
C	72,85	72,63	—
H	5,72	5,94	—
N	10,00	—	10,28
O	11,43	—	—
	100,00.		

Versuch zur Aufspaltung des Lactamringes der Pseudoitaconanilsäure. — Kocht man Pseudoitaconanilsäure unter Kohlensäureabschluss mit überschüssigem Barytwasser, so geht die Säure allmählich in Lösung. Aus dieser Lösung, die eventuell heifs filtrirt wird, scheiden sich beim Erkalten weisse Krystallkrusten aus, deren Baryumgehalt der Formel des β -anilidobrenzweinsäuren Baryums mit einem Molecul Krystallwasser entspricht :

1. 0,2081 g Substanz lieferten 0,1283 $BaSO_4$.
2. 0,2329 g " " 0,1445 $BaSO_3$.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_4Ba + H_2O$	Gefunden	
		1.	2.
Br	36,44	36,25	36,48.

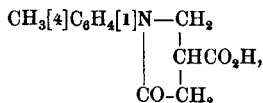
Beim Behandeln des Baryumsalzes mit Salzsäure wird Pseudoitaconanilsäure zurück erhalten.

IIb. Ueber die Einwirkung von p-Toluidin, Phenylhydrazin und α -Naphthylamin auf Itaconsäure;

von Oswald Scharfenberg.

Aehnlich wie Anilin wirken andere primäre aromatische Basen auf Itaconsäure in kochender wässriger Lösung ein und man wird nicht fehl gehen, wenn man den so erhaltenen schwer löslichen Säuren eine ähnliche Constitution wie der Pseudoitaconanilsäure zuschreibt. Die drei im nachfolgenden beschriebenen Analoga der Pseudoitaconanilsäure sind sämtlich so dargestellt, dafs äquimoleculare Mengen Itaconsäure und der betreffenden Base mit Wasser und zwar dem 10fachen

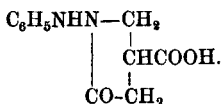
Gewicht der angewandten Itaconsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht wurden. Die nach dem Erkalten oder schon während des Erhitzens ausgeschiedenen krystallinischen Niederschläge wurden durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt und analysirt.

Pseudoitacon-p-tolilsäure,

bildet feine weisse Nadelchen, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind, die Säure ist unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löst sie sich in heifsem Alkohol und in Chloroform. Der Schmelzpunkt der Pseudoitacon-p-tolilsäure liegt bei 184 bis 185°; die Analysen stimmen gut auf die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3$.

1. 0,2004 g Substanz lieferten 0,4832 CO_2 und 0,1110 H_2O .
2. 0,2118 g " " 0,5130 " " 0,1195 "
3. 0,3075 g " " bei 22° und 754 mm Druck 17,5 cbcm Stickstoff.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	65,75	65,76	66,06	—
H	5,94	6,15	6,27	—
N	6,39	—	—	6,39
O	21,92	—	—	—
	100,00.			

Pseudoitaconphenylhydrazilsäure,

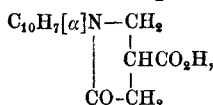
bildet gelbe kleine Prismen, die bei 193 bis 194° schmelzen und sich aus heifsem Wasser oder heifsem Alkohol umkry-

stallisiren lassen. In Aether und in Chloroform ist die Säure schwer löslich.

1. 0,2007 g Substanz lieferten 0,4421 CO₂ und 0,1054 H₂O.
2. 0,2090 g " " 0,4593 " " 0,1080 "
3. 0,3411 g " " 38,3 cbcm Stickstoff bei 24° unter
759 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ N ₂ O ₃	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	60,00	60,08	59,93	—
H	5,45	5,84	5,74	—
N	12,73	—	—	12,57
O	21,82	—	—	—
	100,00.			

Pseudoitacon-α-naphthilsäure,



bildet aus heissem Wasser umkrystallisirt ein weisses krystalinisches Pulver. Die in heissem Alkohol lösliche, in Aether und Chloroform sehr wenig lösliche Säure schmilzt bei 205 bis 206°.

1. 0,1512 g Substanz lieferten 0,3923 CO₂ und 0,0725 H₂O.
2. 0,1720 g " " 0,4455 " " 0,0850 "
3. 0,3182 g " " 15,7 cbcm Stickstoff bei 24° unter
761 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₃ NO ₃	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	70,59	70,76	70,64	—
H	5,10	5,32	5,49	—
N	5,49	—	—	5,54
O	18,82	—	—	—
	100,00.			

Nach den geschilderten Versuchsergebnissen verhalten sich also Citraconsäure und Itaconsäure ganz verschieden, dagegen

Citraconsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid ganz analog gegen Anilin.

Citraconsäure mit 1 oder 2 Mol. Anilin versetzt, bildet zunächst das saure Salz und dieses geht in der Kälte unter Verlust von 1 Mol. Wasser in *Mesaconanilsäure*, unter Verlust von 2 Mol. Wasser in *Citraconanil* über.

Itaconsäure dagegen addirt Anilin, geht in γ -*Anilidobrenzweinsäure* über, die unter Abspaltung von Wasser ein γ -Lactam die *Pseudoitaconanilsäure* bildet.

Citraconsäureanhydrid verbindet sich mit Anilin, es entsteht eine Anilsäure, die bei der Verseifung mit wässriger Kalilauge *Mesaconsäure* liefert. *Itaconsäureanhydrid* verbindet sich mit Anilin zu der seither unbekanntenen wahren *Itaconanilsäure*.

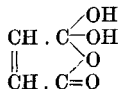
Die Untersuchungen in dieser Richtung werden im hiesigen chemischen Institut fortgesetzt, da sie noch in mehr als einer Beziehung der Vervollständigung bedürfen.

Ueber die Acetyltrichlorphenomalsäure;

von *Richard Anschütz*.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

Unter den Gründen, die ich für die γ -Dioxyllactonformel der Maleinsäure



anführte*), besteht einer in der Bildung der Maleinsäure aus der Trichlorphenomalsäure, für welche ich die folgende Formel vorschlug :

*) Diese Annalen **239**, 176.