

noch durch Spiegelbildung nachweisen, und mit concentrirterer Lösung (z. B. 1:1000) gehört die Reaktion zu den schönsten überhaupt zu zeigenden.

Somit möchten die verdünnten Lösungen von L und B., so gut sie zum Zwecke der Aufsuchung reducirender Stoffe in der Pflanzenzelle, welche durch die verdünnte Lösung nicht zerstört wird, und in welcher sich das wenige überhaupt vorhandene reducirte Silber auf sehr kleinem Raume lokalisiert, auch sein mögen, doch für die meisten übrigen chemischen Untersuchungen viel weniger geeignet sein, als die von mir angegebene ammon-alkalische Silberlösung.

### 327. Otto Strecker: Beiträge zur Kenntniss der isomeren Säuren, Itaconsäure, Citraconsäure und Mесаconsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die Untersuchungen Petri's<sup>1)</sup> über die Baryumsalze, die Aethylester, über die Chlorid- und Anhydridbildung von Itaconsäure, Citraconsäure und Mесаconsäure, habe ich die Amide und Anilide der 3 Säuren dargestellt, über welche bereits Gottlieb<sup>2)</sup> einige Angaben machte.

Die Bildung der Amide erfolgt ohne Anwendung von Wärme aus den Methyl- und Aethylester der drei Isomeren und Ammoniak in wässriger Lösung (bei 0° gesättigt). Alkoholisches und ätherisches Ammoniak scheinen sehr langsam einzuwirken. Durch Einträufeln einer ätherischen Lösung von Chlorid in ätherisches Ammoniak oder trockenes Ammoniumcarbonat erhielt ich kein Amid. Die Ester, die zur Darstellung der Amide verwendet wurden, sind sämmtlich mit Alkohol und Salzsäure aus den Säuren dargestellt worden.

Der Ansicht von Swarts,<sup>3)</sup> dass bei dieser Art der Aetherbildung aus Citraconsäure Mесаconsäureäther entstehe, kann ich nicht beipflichten.

Quantitativ durchgeführte Verseifungen mit Barythydrat haben mir gezeigt, dass der Citraconsäureäther, der mittelst Alkohol und Salzsäure aus der Säure erhalten wurde, keine Beimengung von Mесаconsäureäther enthalte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1634. ff.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 77, 265. ff.

<sup>3)</sup> Bull. de l'Académie royale de Belgique (1873) 36, 34.

Die Chloride der Säuren waren von Petri untersucht. Es ist demselben nicht gelungen die Existenz eines Chlorids der Citraconsäure mit Sicherheit nachweisen. Bei der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Citraconsäure entsteht jedoch das Citraconylchlorid. Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit, die zu Thränen reizt und stechend riecht; das specifische Gewicht ist 1.408 bei 16.4° (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur). Der Siedepunkt liegt bei 95° 17.5 mm Druck im Apparat und einer Temperatur des Paraffinbades bei 133°. Analysen und Verseifungen mit Barythydrat lieferten auf Citraconylchlorid gut stimmende Zahlen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass Gerhardt<sup>1)</sup> und Chiozza das Citraconylchlorid unter den Händen hatten. Sie erhielten dasselbe aus dem Citraconsäureanhydrid mit Phosphor-pentachlorid, das specifische Gewicht bestimmten sie zu 1.4 bei 15°. Der Siedepunkt war bei 175° unter Zersetzung. Analytische Belege haben diese Herren nicht gegeben.

Itaconamid,  $C_5H_4O_2(NH_2)_2$ , bildet sich am leichtesten aus dem Itaconmethylester mit wässrigem Ammoniak, schwieriger aus dem Itaconäthylester. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in kleinen, farblosen, durchsichtigen Krystallen; es hat den Schmelzp. 192°. In heissem Wasser ist es sehr leicht, in kaltem weniger leicht löslich. Alkohol löst das Amid wenig auf, in der Siedehitze mehr als in der Kälte, unlöslich ist es in Aether. Beim Kochen des Amids mit Wasser spaltet sich Ammoniak ab, doch geht die Zersetzung sehr langsam vor sich. Für sich erhitzt beginnt das Amid sich bei 203° zu zersetzen, indem sich Ammoniak abspaltet. Bei 217° ist die Zersetzung beendet, der Rückstand ist stark verkohlt. Beim Erkalten wird derselbe spröde, lässt sich leicht pulverisiren, schmilzt dann nicht mehr, ist in Wasser wenig löslich und reagirt neutral.

Citraconamid,  $C_5H_4O_2(NH)_2$ , bildet sich leicht aus dem Methylester der Citraconsäure mit wässrigem Ammoniak, sehr schwer aus dem Citraconäthylester. Es krystallisirt aus Wasser in sehr schönen Krystallen. Dieselben sind farblos, durchsichtig, dünntafelig und haben Glasglanz. Bei längerem Liegen werden sie matt und undurchsichtig. Ein Schmelzpunkt ist beim Citraconamid nicht vorhanden. Gegen 184° bräunt es sich, zersetzt sich bei 185—187° und ist dann bei 191° anscheinend geschmolzen. Bei der Zersetzung spaltet sich Ammoniak ab; der Rückstand zeigt die Eigenschaften des Citraconimids, wie es Gottlieb beschreibt.

Das Amid ist sehr leicht löslich in heissem Wasser, leicht löslich in kaltem Wasser. Alkohol löst es nur wenig auf, in der Siedehitze mehr als in der Kälte, in Aether ist es unlöslich. Beim Kochen mit Wasser scheint es sich, wie das Itaconamid nur langsam zu zersetzen.

<sup>1)</sup> Compt. rend. (1853) 36, 1052; Ann. Chem. Pharm. (1853) 87, 294.

Mesaconamid,  $C_5 H_4 O_2 (NH_2)_2$ , entsteht am leichtesten von den drei Amidem. Sehr glatt bildet es sich beim Zusammenbringen des Methylesters mit wässrigem Ammoniak, schwieriger ist auch hier die Bildung aus dem Mesaconäthylester. Aus Wasser krystallisirt das Amid in farblosen, durchsichtigen, plattenförmig ausgebildeten Krystallen. Der Glanz derselben ist nicht so schön wie bei dem Citraconamid. Nach sehr langem Liegen werden die Krystalle matt und undurchsichtig. Der Schmelzpunkt ist  $176.5^{\circ}$ . Beim Kochen mit Wasser spaltet es Ammoniak ab, die Zersetzung ist nur sehr gering. Beim Erhitzen für sich auf  $200^{\circ}$  spaltet das Amid Ammoniak ab, und bildet dann einen schwarzen Körper, der beim Erkalten spröde wird, sich leicht pulverisiren lässt, nicht mehr schmilzt, in Wasser wenig löslich ist und neutral reagirt. Ob Citraconimid aus dem Mesaconamid entstehe, konnte ich nicht entscheiden.

Itaconanilid,  $C_5 H_4 O_2 (NHC_6 H_5)_2$ , ist von Gottlieb durch Erhitzen von Itaconsäure und Anilin auf  $181^{\circ}$  erhalten worden. Ich habe den Körper auf dieselbe Weise dargestellt und untersucht. Die Angaben Gottliebs kann ich nur bestätigen. Das Anilid krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen Schüppchen. Schmelzpunkt  $185^{\circ}$ . Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in kochendem Wasser, aus dem es beim Erkalten sich ausscheidet. Itaconanilid siedet bei sehr hoher Temperatur, zersetzt sich dabei und verkohlt. Ich habe mich vergebens bemüht aus Chlorid und Anilin das Anilid zu erhalten, es bildeten sich immer nur harzige Produkte.

Citraconanilid,  $C_5 H_4 O_2 (NHC_6 H_5)_2$ , bildet sich quantitativ, wenn man Citraconylchlorid in Anilin (beide in Aether gelöst) einträufeln lässt. Es entsteht dann ein Niederschlag von Anilid und salzsaurem Anilin. Durch Wasser sind beide Körper leicht zu trennen. Aus Alkohol krystallisirt das Anilid in langen, platten Nadeln, deren Endflächen zugespitzt sind. Die Nadeln sind weiss und seidenglänzend. Schmelzpunkt  $175.5^{\circ}$ . Das Anilid ist leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in siedendem Wasser, aus dem es beim Erkalten unverändert sich ausscheidet. Wird Citraconsäure mit Anilin auf  $100^{\circ}$  erwärmt, so entsteht Citraconanil, dasselbe erhält man auch, wenn man Citraconanilid auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Das Citraconanil schmilzt bei  $96^{\circ}$ .

Mesaconanilid,  $C_5 H_4 O_2 (NHC_6 H_5)_2$ , entsteht wie das Citraconanilid quantitativ aus dem Chlorid mit Anilin in ätherischer Lösung. Es krystallisirt in platten, weissen, seidenglänzenden Nadeln, deren Endflächen abgestumpft sind. Schmelzpunkt  $185.7^{\circ}$ . Das Anilid ist sehr leicht in Alkohol und Aether löslich, schwer löslich in kochendem Wasser; beim Erkalten scheidet es sich in weissen Flocken daraus ab. Mesaconsaures Anilin liefert beim Erhitzen auf  $240^{\circ}$  Citra-

conanil. Wird Mesaconanilid auf  $268^{\circ}$  erhitzt, so zersetzt es sich und bildet Citraconanil und Anilin.

Die Zersetzungen dieser Körper lieferten wie man sieht, wenig Resultate. Ich will jedoch hier auf die bemerkenswerthe Thatsache hinweisen, dass die Mesaconsäure, deren eigenes Anhydrid nicht bekannt ist, auch kein eignes Anil resp. Imid zu besitzen scheint. Wie die Mesaconsäure, wenn ihr Wasser entzogen wird, Citraconsäureanhydrid liefert, so bildet auch das Anilid resp. Amid Citraconanil resp. Imid.

Eine ausführlichere Mittheilung wird später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Bonn, den 7. Juli 1882.

### 328. Arthur Calm: Ueber ein Amidoamylbenzol.

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich entlassen Phenole, wenn man sie mit Ammoniak oder Aminen und den geeigneten wasserentziehenden Substanzen erhitzt, Hydroxyl, im Tausch gegen Amid; sie gehen derart in basische Substanzen über.

Es hatte Interesse, zu ermitteln, ob nicht auch hydroxylierte Fettkörper, namentlich die Alkohole c. p. analoger Umbildung zugänglich seien.

Auf Anregung durch die Herren Professoren V. Merz und W. Weith habe ich das Verhalten des Amylalkohols (Gährungsamylalkohol) zu Anilin in Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen untersucht.

Amylalkohol wurde gewählt, weil es zunächst auf den sichern Nachweis überhaupt einer Reaction ankam und die im speciellen Falle zu erwartenden Produkte voraussehen lassen, dass sie von den Ausgangssubstanzen durch einen grossen Abstand der Siedepunkte unterschieden sein werden. (Anilin siedet bei  $182^{\circ}$ , Amylanilin bei  $258^{\circ}$ .) Dieser Vortheil überwog die Bedenken, welche sich an eine Benutzung des gewöhnlichen Amylalkohols (bekanntlich eine Mischung von optisch aktivem Methyläthylweingeist und optisch inaktivem Isopropylweingeist) knüpfen konnten.

Beim Erhitzen von Anilin und Amylalkohol mit Calciumoxyd oder Chlorcalcium, selbst auf hohe Temperatur, gelang es mir nicht, eine Reaction herbeizuführen. Diese tritt in durchgreifender Weise ein, wenn Chlorzink genommen wird.