

lum Alkohol; eine sichtbare Reaction und eine Färbung tritt nicht ein, auch nicht wenn man die Mischung erwärmt.

Dieses verschiedene Verhalten wird sehr wahrscheinlich von der Anwesenheit kleiner Quantitäten von salpetriger Säure und Stickstoffoxyden herrühren. Bekannt ist es, dass man bei der Darstellung von Salpetersäureäther durch zugefügten Harnstoff die anwesende oder etwa sich bildende salpetrige Säure vernichtet und hierdurch ohne Gefahr die Mischung von Alkohol und Salpetersäure destilliren kann. An diese Erscheinung anknüpfend kann man annehmen, dass in dem Falle, dass die salpetrige Säure haltende Salpetersäure zum Alkohol gefügt wird, die salpetrige Säure, welche Ueberschuss von Alkohol vorfindet, direct gebunden wird und dadurch nicht zu einer Oxydation Veranlassung geben kann. Umgekehrt jedoch, wenn man einige Tropfen Alkohol zur Salpetersäure fügt, findet dieser sich in der Gegenwart einer relativ grösseren Quantität salpetriger Säure, welche unter diesen Umständen den Alkohol oxydirt. Die Oxydation, einmal angefangen, geht, wie bekannt, heftig weiter, indem die niederen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs den Alkohol oxydiren. Darauf, dass derartige Oxydationen beim Operiren mit Salpetersäure z. B. beim Nitriren in unerwünschter Weise öfters vorkommen, braucht nicht besonders hingewiesen zu werden.

Vielleicht wird man bei der Darstellung von Knallquecksilber durch Hinzufügen einer kleinen Quantität Harnstoff jeder noch möglichen Gefahr vorbeugen können.

Helder (Niederlande), 15. Mai 1886.

---

**282. Arthur Michael: Ueber einen Zusammenhang zwischen Anilidbildung und der Constitution ungesättigter, mehrbasischer, organischer Säuren.**

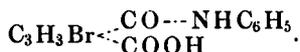
(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei seiner schönen Untersuchung über die Mesacon- und Citraconsäuren hat Gottlieb<sup>1)</sup> die Bemerkung gemacht, dass eine wässrige Lösung von dem Anilinsalz der ersten Säure beim Kochen keine Veränderung erleidet, während das Anilinsalz der Citraconsäure unter gleichen Bedingungen in Wasser und Citraconanil zerfällt. Diese Thatsache schien mir auf einen Zusammenhang zwischen der Constitution dieser merkwürdigen Säuren und dem Vermögen, in Gegenwart von

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 77, 277.

Wasser ein Anilid zu bilden, hinzudeuten, und veranlasste mich zu den folgenden Versuchen:

Bringt man eine verdünnte Lösung von Bromcitronsäure mit Anilin im Aequivalentverhältniss zusammen, so scheidet sich sogleich eine aus kleinen, weissen, rhombischen Tafeln bestehende und bei  $120^{\circ}$  schmelzende Verbindung aus, welche das saure Anilinsalz ist. Dieses Salz ist nicht sehr beständig, denn wenn man es mit Wasser einige Stunden stehen lässt, bemerkt man, dass die weissen Täfelchen allmählich verschwinden, um ziemlich grossen, prismatischen Nadeln Platz zu machen. Diese Nadeln schmelzen bei  $145^{\circ}$  und entstehen sogleich, wenn man die heisse Lösung der Bromsäure anwendet oder das saure Salz eine Minute mit Wasser kocht, und repräsentiren das saure Anilid von der Constitution



Eine verdünnte Lösung der Maleinsäure löst Anilin in der Kälte, erhitzt man diese Lösung zum Kochen, so bilden sich alsbald weisse Nadeln, welche bei  $211\text{--}212^{\circ}$  schmelzen. Diese Verbindung ist das Anilid der Maleinsäure von der Constitution  $\text{C}_2\text{H}_2 \begin{array}{l} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \vdots \\ \text{CONHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ . Nebenbei entsteht eine in Alkohol löslichere und in Alkalien unlösliche Verbindung, welche wahrscheinlich das Anil ist. Die Fumarsäure, auf ähnliche Weise behandelt, lässt sich stundenlang kochen, wenn man sorgt, dass das Anilin nicht fortgeht, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Erhitzt man ohne Kühler, so erhält man beim Concentriren allerdings einen Niederschlag, welcher aber aus Fumarsäure selbst besteht.

Dieser Unterschied findet sich bei allen Derivaten der Malein- und Fumarsäuren wieder. Bringt man die Brommaleinsäure (Schmp.  $128^{\circ}$ ) in concentrirter, wässriger Lösung mit Anilin im Molekularverhältniss zusammen, so scheiden sich nach kurzer Zeit Tafeln ab, welche bei  $128\text{--}128\frac{1}{2}^{\circ}$  schmelzen, in Salzsäure sich sogleich lösen und das saure Anilinsalz der Säure sind. Löst man dieses Salz in einer genügenden Menge Wasser und lässt die Lösung einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheidet sich eine krystallinische, in verdünnter Salzsäure unlösliche Verbindung aus, welche aus dem sauren Anilid der Säure besteht. Erhitzt man die Lösung des Anilinsalzes eine Minute, so scheiden sich gelbe Krystalle während des Erhitzens ab. Es sind diese Krystalle ein Gemisch von dem erwähnten Anilid und einer bromfreien Substanz, welche später beschrieben wird. Der entsprechende Versuch mit Bromfumarsäure (Schmp.  $177^{\circ}$ ) liefert sogleich eine Fällung von dem sauren Anilinsalz, das bei  $153\text{--}154^{\circ}$  schmilzt und in Wasser weit unlöslicher ist als das entsprechende Salz der Brommaleinsäure. Dieses Salz oder eine Lösung desselben erleidet beim mehrtägigen Stehen keine Veränderung;

es löst sich, vor wie nach, leicht in verdünnter Salzsäure. Erhitzt man eine wässrige Lösung des Salzes, so entsteht nach etwa 15 Minuten ein gelber, bromfreier Niederschlag, welcher sich beim weiteren Kochen vermehrt. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt die aus der Weinsäure dargestellte Chlorfumarsäure. Das saure Anilinsalz derselben bildet in Wasser schwerlösliche, bei  $178^{\circ}$  schmelzende Prismen, die aus Wasser umkrystallisirt werden können und erst beim etwa viertelstündigen Kochen allmählich in die oben erwähnte, halogenfreie Substanz übergehen. Ich habe ferner einige Versuche mit der Dibrommaleinsäure (Schmp.  $120-125^{\circ}$ ) angestellt. Die wässrige Lösung des sauren Anilinsalzes giebt gleich beim Erwärmen einen gelben, bromhaltigen Niederschlag, wodurch diese Säure als ein Derivat der Maleinsäure charakterisirt wird.

Nach diesen Versuchen ist es nun sehr leicht zu ermitteln, ob die zu untersuchende Säure der Malein- oder der Fumarsäurereihe angehört. Man hat nur eine geringe Quantität der Säure mit Anilin in der Kälte zu sättigen, alsdann eine gleiche Quantität von der Säure zuzusetzen und die Lösung entweder einige Tage sich selbst zu überlassen oder eine zeitlang zum Kochen zu erhitzen. Enthält die Säure Halogene, so kocht man nur ganz kurze Zeit. Wenn man auf diese Weise einen Niederschlag erhält, der sich in verdünnter Salzsäure nicht löst, hat man eine zur Maleinsäurereihe gehörende Säure in Händen. Die Reaction ist so empfindlich, dass nur der Bruchtheil eines Gramms der zu untersuchenden Säure nöthig ist. Ich habe mir vorgenommen, die ungesättigten, mehrbasischen Säuren auf diese Weise zu untersuchen, und bin schon bei den ersten Versuchen zu interessanten Resultaten gelangt.

Erhitzt man eine wässrige Lösung gleicher Aequivalentgewichte Aconitsäure und Anilin zum Kochen, so trübt sich die Lösung nach kurzer Zeit, und beim Erkalten scheidet sich zuerst ein öliges Product, später ein krystallinischer Niederschlag aus. Diese beiden Verbindungen sind in verdünnter Salzsäure unlöslich, sind also Anilide der Aconitsäure.

Ich habe nur den krystallinischen Körper untersucht, der aber in weit untergeordneter Menge als das Oel gebildet wird. Man krystallisirt aus heissem Alkohol und erhält strohgelbe Nadeln, die bei  $215-217^{\circ}$  schmelzen. Es ist diese Verbindung das Dianilid der Aconitsäure, und sie stimmt in ihren Eigenschaften mit dem Körper, welchen Pebal<sup>1)</sup> durch Erhitzen des aconitsauren Anilins erhalten hat. Auch in diesem Falle bildet sich ein amorphes Product, das mit dem oben erwähnten Oel identisch sein dürfte. Die Aconitsäure verhält sich also ganz wie die Maleinsäure bei der Anilinreaction und gehört

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 98, 79.

offenbar zu der Maleinsäurereihe. Beim langen Stehen einer Lösung des aconitsauren Anilins scheidet sich das in verdünnter Salzsäure unlösliche Oel aus der Lösung.

Es wurden auch einige qualitative Versuche mit der Acetylen-dicarbonensäure angestellt. Erhitzt man eine wässrige Lösung des sauren Anilinsalzes zum Kochen, so bildet sich ein weisser Niederschlag, allein die Reaction ist eine complicirte, da hierbei Kohlensäure entwickelt wird. Die Zersetzung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, denn wenn man jene Lösung in einem zugeschmolzenen Rohr stehen lässt, so zeigt sich ein starker Druck beim Oeffnen, und das entwickelte Gas war Kohlensäureanhydrid.

Ich beabsichtige diese Untersuchung fortzusetzen und werde auch die gesättigten Säuren in den Kreis der Untersuchung ziehen.

Tufts College, College Hill, Mass. U. S. A.

**283. Arthur Michael und George M. Palmer: Ueber einen Zusammenhang zwischen Anilidbildung und der Constitution ungesättigter, mehrbasischer, organischer Säuren.**

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Verhalten von Bromcitracon- und Brommaleinsäuren gegen Anilin in der Kälte, wobei die sauren Anilide dieser Säuren gebildet werden, veranlasste uns die Malein-, Citracon- und Itaconsäuren unter den nämlichen Bedingungen zu untersuchen.

Versetzt man die Lösung von einem Theil Maleinsäure in 10 Theilen Wasser mit genügend Anilin, um das saure Salz zu bilden, und überlässt die Lösung einige Tage sich selbst, so bemerkt man die allmähliche Ausscheidung einer krystallinischen Verbindung, die, aus Alkohol krystallisirt, bei 207° schmilzt und Prismen bildet. Diese Verbindung hat die Constitution:  $C_2H_2 \begin{matrix} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ . Sie löst sich leicht in Alkalien, nicht aber in Salzsäure.

Die Citraconsäure bildet beim Kochen mit Anilin das bei 98° schmelzende Anil, wenn man dagegen jene Lösung mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt, so wird ganz analog der Maleinsäure, die Citraconanilsäure ausgeschieden. Diese Verbin-