

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-

ung schmilzt bei 175^o und bildet ziemlich grosse, rhombische Prismen. Man erhält sie auch als lange, biegsame Nadeln beim längeren Stehen einer verdünnten Lösung des sauren citraconsauren Anilins. Die nämliche Verbindung scheint Gottlieb ¹⁾ erhalten zu haben, als er das Anil mit heissem Ammoniak behandelte, und alsdann das Salz mit Essigsäure fällte. Nach seinen Angaben bildet sie kleine, glänzende Krystalle.

Ein ganz ähnliches Resultat erhält man beim Stehenlassen einer wässrigen Lösung des sauren itaconsauren Anilins, wobei sich nach mehreren Tagen Krystalle von Itaconanilsäure ausscheiden. Man erhält die nämliche Verbindung in wenigen Minuten durch Kochen jener Lösung, wenn die Anilsäure beim Erkalten der Lösung fast in quantitativer Menge ausfällt. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung stimmt in ihren Eigenschaften mit der von Gottlieb beim Erhitzen des sauren itaconsauren Anilins erhaltenen überein.

Wir haben auch einige Versuche angestellt, welche zeigen, dass man die Anilinreaction zur Unterscheidung der Orthocarbonsäuren von den entsprechenden Meta- und Paraverbindungen benutzen kann.

Die Phtalsäure mit Anilin im Aequivalentverhältniss zusammengebracht, bildet das saure phtalsaurer Anilin. Kocht man eine Lösung desselben, so scheiden sich nach kurzer Zeit Krystalle aus, die bei 203^o schmelzen und aus Phtalanil bestehen. Man erhält ein ganz ähnliches Resultat, wenn man die wässrige Lösung des neutralen Salzes eine zeitlang zum Kochen erhält.

Ganz anders verhalten sich die Isophtal- und Terephtalsäuren. Erhitzt man diese Säuren mit Wasser und Anilin, im Aequivalentverhältniss, so bleiben die Säuren ganz unverändert, sie bilden aber überhaupt unter den angeführten Umständen kein Salz mit Anilin. In der Kälte scheint sich die Terephtalsäure langsam mit Anilin zu verbinden, allein beim Erhitzen mit Wasser wurde die freie Säure erhalten. Man kann demnach die Phtalsäure leicht von seinen Isomeren unterscheiden, indem man sie der Anilinprobe aussetzt, und den in der Wärme unlöslichen Niederschlag mit verdünnter Kalilauge behandelt, wobei das Anil zurückbleibt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch die anderen bekannten, mehratomigen, aromatischen Säuren sich wie die Dicarbonsäuren verhalten werden. Auch darf man einen ähnlichen Unterschied bei den Sulfobenzoösäuren erwarten.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 77, 280.