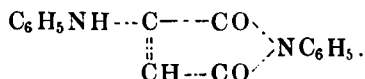


**284. Arthur Michael: Ueber die Einwirkung des Anilins auf die Brommalein- und Chlorfumarsäure.**

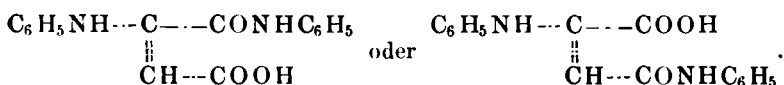
(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist in einer der vorigen Arbeiten erwähnt worden, dass beim Kochen der wässrigen Lösung des sauren, brommaleinsäuren Anilins eine bromfreie Substanz aus der Lösung sich ausscheidet. Man erhält diese Verbindung am besten, indem man nach etwa viertelstündigem Kochen abermals Anilin im Aequivalentverhältniss zusetzt. Beim weiteren Erhitzen scheiden sich in der Hitze reichliche Mengen der neuen Verbindung aus, die man heiss abfiltrirt, mit Wasser auskocht, wobei eine in heissem Wasser lösliche Substanz entfernt wird, und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Das Filtrat scheidet beim weiteren Erhitzen eine weitere Quantität der gelben Verbindung ab. Man erhält hellgelbe, mikroskopische Nadeln, die bei 230° schmelzen. Diese Substanz ist das Anil der noch nicht bekannten Phenylamidomaleinsäure und hat die Constitution



Sie löst sich erst beim mehrtägigen Stehen in Alkalien, wobei sie in Säure übergeht, mit Leichtigkeit beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien.

Die in Wasser lösliche Substanz scheidet sich beim Erkalten der wässrigen Filtrate von dem Anil aus und wurde durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt. Sie ist das saure Anilid der Phenylamidomaleinsäure von der Formel



Diese Verbindung besitzt saure Eigenschaften und schmilzt bei 176°. Sie scheint bei der Behandlung des Anils mit kalter, verdünnter Kalilauge zu entstehen.

Behandelt man Brom- oder Chlorfumarsäure mit Anilin auf ähnliche Weise, so erhält man die nämlichen Verbindungen. Der einzige Unterschied ist, dass bei der Halogenfumarsäure die Substitution schwieriger vor sich geht als bei der Brommaleinsäure.

Man hat hier ein Beispiel von dem glatten Uebergang einer Fumarsäureverbindung in ein Maleinsäurederivat bei der Temperatur des kochenden Wassers, und die Versuche sind von Interesse, weil sie auf den innigen Zusammenhang jener isomeren Säuren hinweisen. Sie erinnern an die Versuche von Friedrich, der bei der Einwirkung des Natriumäthylats auf die  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure die

nämliche  $\beta$ -Aethoxycrotonsäure erhalten hat. Es ist wahrscheinlich, dass zwischen der  $\beta$ -Chlorcroton- und  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure derselbe Zusammenhang existirt wie zwischen der Bromfumar- und Brommaleinsäure. Es wird von Interesse sein, das Verhalten des Anilins gegen andere  $\beta$ -Halogensäuren zu untersuchen, da die  $\beta$ -Phenylamidosäuren wahrscheinlich durch Wasserabspaltung in Chinolinderivate sich überführen lassen werden. Versuche mit den beiden Chlorcrotonsäuren sind schon im Gange. Ein Versuch mit Phenylhydrazin zeigte, dass bei der Einwirkung desselben auf Chlorfumarsäure eine halogenfreie Substanz gebildet wird.

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

#### 285. A. Michael und G. M. Browne: Zur Isomerie in der Zimmtsäurereihe.

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

Bei der Zersetzung der  $\alpha\beta$ -Dibromhydrozimmtsäure mittelst Alkalien bilden sich zwei isomere Bromzimmtsäuren, und schon der Entdecker<sup>1)</sup> dieser Säuren hat nachgewiesen, dass die als  $\beta$ -Säure aufgefasste Verbindung bei der Destillation oder beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure glatt in die  $\alpha$ -Säure umgewandelt wird. Später zeigte Barisch<sup>2)</sup>, dass bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung der  $\beta$ -Säure mit Salzsäure diese Umwandlung stattfindet, also dass man den Aether der  $\alpha$ -Säure erhält. Barisch glaubte, dass die Glaser'schen Bezeichnungen umgekehrt sein sollten, allein Plöchl<sup>3)</sup> hat, auf Grund einer Vergleichung mit den entsprechenden Chlorzimmtsäuren, diese Ansicht zurückgewiesen. Obwohl nach der jetzigen Theorie nur zwei Bromzimmtsäuren möglich sind und die chemischen Verschiedenheiten der Säuren sich ferner dadurch zeigen, dass die durch Addition von Brom entstehenden Tribromhydrozimmtsäuren verschiedene Körper sind, schien uns jene Umlagerung mit den angenommenen Constitutionsformeln gar nicht im Einklang, viel wahrscheinlicher schien die Annahme, dass hier ähnliche Verhältnisse obwalten, wie bei der Fumar- und Maleinsäure. Darnach wäre eine der Bromzimmtsäuren das Derivat einer noch nicht bekannten Zimmtsäure und, da es wahr-

<sup>1)</sup> Glaser, Ann. Chem. Pharm. 143. 330.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 20, 182.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1945.