

Mit Essigsäureanhydrid behandelt, giebt dieser Körper ein bei 185° schmelzendes Acetylderivat, welches durch Acetylierung und Wasserabspaltung entsteht und die Formel  $\left[ \text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{(OCOCH}_3\text{)}_2 \\ \text{C} \end{array} \right]_3 \text{C---CHO}$  besitzt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Chloral-Resorcin-Körper eine analoge Constitution besitzt, da das daraus entstehende Acetylderivat, welches bei 100° ohne Oxydation getrocknet werden kann, bei der Analyse Zahlen liefert, welche für die analoge Formel  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCOCH}_3)_2]_3\text{C---CHO}$  sprechen.

**289. Arthur Michael: Die Citraconsäure als Reagenz zur Erkennung und Scheidung der aromatischen Amine.**

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

Nach Gottlieb<sup>1)</sup> kann die Lösung des citraconsauren Aethyl-anilins zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zum Schmelzen erhitzt werden, ohne dass das Salz eine Veränderung erleidet. Wenn sich die Citraconsäure demnach gegen andere primäre, aromatische Amine wie gegen Anilin verhält, konnte man vermittelst dieser Säure leicht eine Scheidung primärer von secundärer Amine bewirken. Nach Versuchen von Hrn. G. M. Palmer scheidet sich beim Erhitzen der wässrigen Lösung primärer, aromatischer Amine, welche überhaupt der Salzbildung fähig sind, mit Citraconsäure, im Verhältniss gleicher Aequivalentgewichte, ein unlösliches Anilid aus. Selbst schwache Basen, wie das Metanitrilin und die Amidobenzoësäure, die mit Essigsäure sich nicht verbinden, zeigen diese Probe. Es wurden nun Versuche angestellt, welche zeigen, dass die secundären und tertiären aromatischen Basen niemals unter den gleichen Umständen einen Niederschlag geben, dass sie sogar beim Erhitzen der Lösung jener Basen, wenn sie überhaupt flüchtig sind, leicht mit Dampf übergehen. Man kann auf diese Eigenschaften leicht eine Methode zur Erkennung und Scheidung primärer von secundären und tertiären aromatischen Basen gründen, welche an Einfachheit nichts zu wünschen übrig lässt. Man hat nur das basische Gemisch in einer wässrigen Lösung der Citraconsäure zu lösen, alsdann die gleiche Quantität der Säure zuzusetzen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 77, 292.

und in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben so lange zu erhitzen, als ein Niederschlag entsteht. Filtrirt man nach dem Erhitzen und dampft das Filtrat mit absteigendem Kühler ein, so erhält man im Destillat den sämmtlichen secundären und tertiären, basischen Antheil, vorausgesetzt, dass man die Destillation, wenn nöthig unter Erneuerung des Wassers, genügend lange fortgesetzt hat. Der geringe Rückstand, welcher zurückbleibt, ist der in Wasser lösliche Theil des Anilids. Man kann aber mittelst dieser Probe in einem Probirgläschen in wenigen Minuten erkennen, ob ein basisches Gemisch ein primäres aromatisches Amin erhält. Sind die secundären und tertiären Basen nicht mit Dampf flüchtig, so kann man eine Scheidung bewerkstellen, indem man das Gemisch der Anilide und Basen mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei die Basen in Lösung gehen und die Anilide zurückbleiben. Die Citraconsäurereaction lässt sich auch qualitativ benutzen, da die Anilide derselben sich durch scharfe Schmelzpunkte, Krystallform und schnelle Bildung beim Stehen der kalten, wässrigen Lösung in Citraconsäure unterscheiden.

Ich möchte noch einige Beobachtungen über das Verhalten organischer Säuren gegen Anilin und Mono- und Dimethylanilin hinzufügen. Anilin und Essigsäure, im Aequivalentverhältnisse, bilden eine bei gewöhnlicher Temperatur klare Lösung, die aber gegen 30° sich zu trüben anfängt. Die Trübung vermehrt sich bis gegen 50°, vermindert sich aber von 50—60° an Deutlichkeit, und beim weiteren Erhitzen wird die Lösung wieder klar. Beim Abkühlen findet die umgekehrte Erscheinung statt<sup>1)</sup>. Es müssen spätere Versuche zeigen, ob die Erscheinung eine Eigenschaft des reinen Anilins ist, oder durch kleine Mengen einer fremden Substanz veranlasst wird. Setzt man wenig Wasser zu Anilinacetat, so zeigt die Lösung saure Reaction und scheidet eine kleine Quantität eines Oeles ab, das sich in etwa dem dreifachen Volumen des angewandten Anilinacetats auflöst; beim Erwärmen bedarf es viel weniger Wasser. Es scheint auch dieser Versuch auf eine Verunreinigung des Anilins durch eine schwächere Base hinzudeuten, welche ich zu isoliren versuchen werde. Erhitzt man die klare Lösung des Anilinacetats, so geht zuerst Anilin, alsdann eine neutrale Lösung, die Anilin und Essigsäure enthält — also eine Lösung des Anilinacetats sein dürfte — und zuletzt Essigsäure über. Dasselbe Verhalten zeigt das Anilin mit allen anderen organischen Säuren mit Ausnahme derer, mit welchen es, unter diesen Umständen, fähig ist Anilide zu geben. Ganz anders verhalten sich Lösungen des essigsäuren Monomethyl-, Dimethyl- und Aethylanilins. Diese Salze zeigen nicht die

---

<sup>1)</sup> Das reine Anilin von Kahlbaum, sowie von Schuchardt zeigte diese Erscheinung. Eine wässrige Lösung des Anilins bleibt vollkommen klar beim Erwärmen.

Erscheinung der Trübung beim Erwärmen. Setzt man ein wenig Wasser, etwa das gleiche Volumen, zu, so werden sie fast vollständig in Essigsäure und freie Base zersetzt. Man kann diese Eigenschaft zur Trennung secundärer und tertiärer aromatischer Basen von primären Basen benutzen. Es wird das basische Gemisch in Eisessig gelöst, man nimmt einen Ueberschuss an Säure, setzt alsdann das dreifache Volumen Wasser hinzu, erhitzt es zum Kochen und filtrirt es heiss. Die in Lösung bleibende primäre Base ist wahrscheinlich mit geringen Mengen secundärer und tertiärer Basen verunreinigt.

Einige Versuche über das Verhalten von Basen der Fettreihe gegen die Citraconsäure zeigten, dass die sauren Salze des Mono-, Di- und Triäthylamins beständige Verbindungen sind. Sie erleiden also keine Zersetzung beim Eindampfen mit Wasser. Man erhält einen Niederschlag ebensowenig beim Erhitzen einer Lösung des sauren citraconsauren Glycins. Die Asparaginsäure verbindet sich überhaupt nicht mit organischen Säuren<sup>1)</sup>.

## 290. A. Michael und G. M. Browne: Ueberführung der $\alpha$ -Bromzimmtäther in Benzoylessigäther.

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

Mit der Ortsstellung des Broms in den Bromzimmtsäuren beschäftigt schien uns die Einwirkung der Schwefelsäure in der Kälte ein Mittel zu diesem Ziele zu gelangen. Bekanntlich zeigte Offenheim<sup>2)</sup> dass das  $\beta$ -Chlorpropylen mit Schwefelsäure behandelt in Aceton übergeht, und später zeigten Friedel und Balsohn<sup>3)</sup>, dass  $\alpha$ -Bromstyrol auf ähnliche Weise in Acetophenon überführt werden kann.

Löst man den  $\alpha$ -Bromzimmtäther in concentrirter Schwefelsäure und bringt die Lösung in eine grosse Menge abgekühlter Schwefelsäure, so bemerkt man sogleich die Entwicklung von Bromwasserstoffsäure. Nach mehrstündigem Stehen giesst man, sobald die Entwicklung

<sup>1)</sup> Die Darstellung dieser Säure geschieht am besten durch Erhitzen des Asparagins mit Alkali, bis kein Ammoniak mehr abgeht, und Versetzen der abgekühlten Lösung mit Essigsäure, wobei die Asparaginsäure ausfällt.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. Spl. 6, 365.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. 32, 614.