

114. **Albert Schneider: Ueber Amide dreibasischer organischer Säuren der Fettreihe.**

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCI.]

(Eingegangen am 25. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Anregung des Hrn. Prof. A. W. Hofmann habe ich mich mit dem Studium einiger Amide dreibasischer Fettsäuren beschäftigt, ein Gebiet, das noch weniger betreten ist. In Folgendem theile ich der Gesellschaft die Ergebnisse meiner Untersuchungen mit.

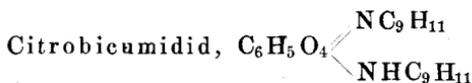
Einwirkung von Pseudocumidin auf Citronensäure.

Citrotricumidid,  $C_6H_5O_4(NHC_9H_{11})_3$ ,

bildet sich, wenn man 1 Molekül Citronensäure und 3 Moleküle Pseudocumidin, von letzterem einen Ueberschuss, 12 Stunden im Oelbade bis auf eine Temperatur von  $160^\circ$  erhitzt. Die nach dem Erkalten dunkelbraune spröde Masse enthält zum grössten Theile das nachher zu beschreibende Citrobicumidid. Der schwerer in Alkohol lösliche Antheil, welcher beim Auskochen des Productes hinterbleibt, während Bicumidid in Lösung geht, besteht aus Tricumidid und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten.

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
$C_{33}$	396	72.92	72.63	— pCt.
$H_{41}$	41	7.55	7.66	— »
$N_3$	42	7.73	—	7.94 »
$O_4$	64	11.90	—	— »
	543	100.00		

Citrotricumidid schmilzt bei  $185^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löst es sich allmählich in Alkohol. Aus siedendem Alkohol mehrmals umkrystallisirt, erscheint es als ein weisses mikroskopisches Krystallpulver. Mit Salzsäure anhaltend gekocht, spaltet es Cumidin ab und geht in das Biderivat über. Von Ammoniak wird es dagegen nicht angegriffen.

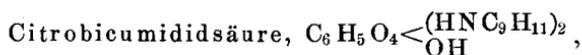


Ich habe oben bereits erwähnt, dass mit dem Tricumidid zugleich, und zwar als Hauptproduct, das Bicumidid der Citronensäure erhalten wird. Dasselbe wird frei von Tricumidid gewonnen, wenn man 1 Molekül Citronensäure mit 2 Molekülen Cumidin ca. 3 Stunden auf  $140-150^\circ$  erhitzt. Die dunkelbraune Schmelze wird nach dem Ausziehen des überschüssigen Cumidins mit verdünnter Salzsäure durch

kochendes Benzol bequem gereinigt. Die gereinigte Substanz krystallisiert aus kochendem Alkohol in anscheinend hexagonalen Prismen.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>24</sub>	288	70.58	70.33	70.74	— pCt.
H <sub>28</sub>	28	6.86	7.17	6.87	— »
N <sub>2</sub>	28	6.86	—	—	6.81 »
O <sub>4</sub>	64	15.70	—	—	— »
	408	100.00			

Citrobicumidid schmilzt bei 173°. In Wasser und Aether ist es unlöslich, leichter löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform. Gegen Säuren ist es beständig, durch Alkalien wird es dagegen in



übergeführt, und zwar wird das Natriumsalz dieser Säure durch Kochen des Bicumidids mit verdünnter Natronlauge als blendend weisser, unlöslicher, krystallinischer Niederschlag erhalten. Das Salz krystallisiert aus Alkohol in schönen weissen Nadeln. In Wasser äusserst schwer löslich, wird es von Benzol und Eisessig beim Erwärmen aufgenommen. Dasselbe schmilzt bei 235—236°.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>24</sub>	288	64.28	63.80	— pCt.
H <sub>29</sub>	29	6.47	6.61	— »
N <sub>2</sub>	28	6.25	—	— »
O <sub>5</sub>	80	17.87	—	— »
Na	23	5.13	—	5.42 »
	448	100.00		

Die freie Bicumididsäure lässt sich aus diesem Natriumsalz durch Kochen mit Salzsäure als ein weisses krystallinisches Pulver abscheiden und stellt aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert blätterartige Krystalle dar, welche bei 194° schmelzen. Sie löst sich nicht in Wasser, wohl aber in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig. Ihre alkoholische Lösung reagiert schwach sauer. Ausser dem schwer löslichen Natriumsalz giebt sie noch ein in Wasser und Alkohol schwer lösliches krystallinisches Silbersalz, ein schwer lösliches Kalk- und Barytsalz. Beim Erhitzen geht sie unter Wasserabspaltung in das Citrobicumidid über. Durch eine Stickstoffbestimmung wurde die Zusammensetzung der Bicumididsäure bestätigt.

Theorie für C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>			Versuch
N <sub>2</sub>	28	6.56	6.85 pCt.

Einbasisch citronensaures Cumidin,  $C_6H_5O_4(OH)_3C_9H_{13}N$ , wird erhalten, wenn in eine heisse alkoholische Lösung von Citronensäure (1 Molekül), Cumidin (1 Molekül) eingetragen wird. Aus der erkaltenden Flüssigkeit scheidet sich das Salz als ein gelblicher Krystallbrei aus. Dasselbe krystallisirt aus warmem Alkohol in kleinen warzenförmigen Krystallen und schmilzt bei  $132-133^{\circ}$ . Es löst sich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Benzol.

	Theorie		Versuch
C <sub>15</sub>	180	55.04	54.93 pCt.
H <sub>21</sub>	21	6.42	6.71 »
N	14	4.28	— »
O <sub>7</sub>	112	34.26	— »
	327	100.00	

Durch Erhitzen dieses Salzes hoffte ich vergebens die Monocitrocumididsäure,  $C_6H_5O_4(OH)C_9H_{11}N$ , zu gewinnen, da es schon wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, in seine Componenten zerfällt. Eben- sowenig lässt sich durch Zusammenschmelzen eines molecularen Gemisches von Citronensäure und Cumidin bei  $150^{\circ}$  die Monosäure erhalten, sondern es resultirt das Bicumidid.

#### Einwirkung von Benzidin auf Citronensäure.

Das für diese Untersuchungen nöthige Benzidin stellte ich aus Azobenzol dar, indem ich letzteres nach Zinin's<sup>1)</sup> Vorschrift durch alkoholisches Schwefelammonium zu Hydrazobenzol reducirte. Das Hydrazobenzol wurde dann nach Hofmann's<sup>2)</sup> Angaben durch Kochen mit Salzsäure in Benzidin verwandelt. Das Benzidin ist ein primäres zweisäuriges Diamin von der Formel  $C_{12}H_8 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ < \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ ; und es stand deshalb zu erwarten, dass dasselbe mit der dreibasischen Citronensäure von der Constitution  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOH} \\ | \\ \text{C}(\text{OH})\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{matrix}$  unter Wasserabspaltung zusammentreten und verschiedene Amidderivate dieser Säure bilden konnte.

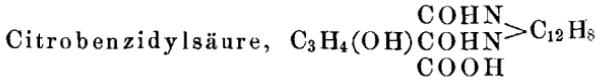
Durch die Einwirkung von Benzidin auf Citronensäure können der Theorie nach mehrere Derivate entstehen, deren Aufzählung hier zu weit führen würde.

Leider bin ich nicht im Stande gewesen, sämmtliche von der Theorie angedeuteten Verbindungen im Versuche zu verwirklichen;

<sup>1)</sup> Zinin, Journ. für prakt. Chem. 36, 93.

<sup>2)</sup> Hofmann, Jahresber. 1863, 424; Compt. rend. 56, 1110.

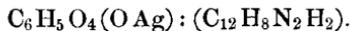
ich habe in der That nur die nach folgender Formel zusammengesetzte Verbindung erhalten können:



Krystallisirte Citronensäure und Benzidin wurden in äquivalenten Mengen innig verrieben und in einem Kölbchen mit Abzugsrohr im Oelbade ca. 4—5 Stunden auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die bräunlich gefärbte Flüssigkeit zu einem Harzkuchen, welcher zerrieben eine schwach krystallinische Structur zeigte und durch Kochen mit Wasser von überschüssigem Benzidin befreit wurde. Das zurückbleibende Reactionsproduct löste sich bei anhaltendem Kochen mit alkoholhaltigem Wasser fast vollständig auf und fiel beim Erkalten sofort als graues krystallinisches Pulver wieder aus. Nach mehrmaliger Reinigung hatte der Körper ein weisses Aussehen angenommen und zeigte unter dem Mikroskop eine entschieden krystallinische Structur, von anscheinend rhombischen Krystallen herührend. Denselben schön krystallisirt zu erhalten, ist mir trotz vieler Bemühungen nicht gelungen. In stärkerem siedenden Alkohol löst sich die Verbindung sehr schwer. Von Eisessig wird sie bei schwachem Erwärmen leicht aufgenommen. Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff lösen sie dagegen nicht. Bei 260° fängt der Körper an sich zu zersetzen, oberhalb 300° verkohlt er, ohne zu schmelzen.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>18</sub>	216	63.53	63.40	—	— pCt.
H <sub>16</sub>	16	4.70	5.05	—	— »
N <sub>2</sub>	28	8.24	—	8.69	8.57 »
O <sub>5</sub>	80	23.53	—	—	— »
	340	100.00			

Der beschriebene Körper zeigt saure Eigenschaften; er löst sich leicht in Alkalien wie Ammoniak, um auf Zusatz verdünnter Säuren wieder auszufallen. Die Salze der Säure sind amorph. In Wasser schwer löslich sind das Silbersalz, das Blei-, Calcium- und Kupfersalz. Einen Beweis für die Einbasicität dieser Säure giebt die Analyse ihres Silbersalzes, welche demselben folgende Formel zuweist:



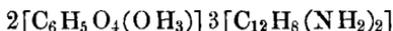
0.2134 g Substanz ergaben 24.11 pCt. Silber, während für C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>AgN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 24.16 pCt. Silber berechnet waren.

Aenderte ich das Molecularverhältniss zwischen Citronensäure und Benzidin, so bildete sich immer wesentlich die obige Verbindung. Auch durch Zusatz Wasser entziehender Mittel, wie Natriumacetat oder Chlorzink wurde an diesem Resultate nichts geändert.

Da nun Säureamide auch durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf die Säureester zu gewinnen sind, so versuchte ich diese Methode zur Darstellung der bisher vergeblich angestrebten Benzidin-derivate der Citronensäure. Zu dem Ende wurde Citronensäure-trimethyläther, wie ich ihn durch Einleiten trockenen Salzsäuregases in die methylalkoholische Lösung von Citronensäure reichlich erhielt, mit Benzidin zusammen in alkoholischer Lösung längere Zeit digerirt, allein auch nach längerer Einwirkung war die erwartete Reaction nicht eingetreten.

Es wurde schliesslich

Neutrales citronensaures Benzidin



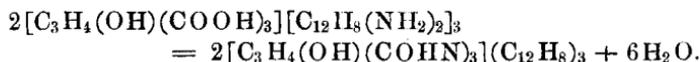
dargestellt, in der Absicht, dasselbe durch Erhitzen in ein Amid zu verwandeln.

Das Salz lässt sich gewinnen, wenn man 2 Moleküle Citronensäure in der geeigneten Menge absoluten Alkohols löst und in die kochende Lösung nach und nach 3 Moleküle Benzidin einträgt. Ueber Schwefelsäure trocknet die Lösung zu einem weissen amorphen Pulver ein, welches durch starken Alkohol analysenrein wird.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	
C <sub>48</sub>	576	62.21	62.45	—	pCt.
H <sub>42</sub>	42	4.54	4.48	—	»
N <sub>6</sub>	84	9.08	—	9.22	»
O <sub>14</sub>	224	24.17	—	—	»
	926	100.00			

Das Salz löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, nicht in Aether, Benzol und Chloroform.

Aus dem Salz könnte durch Schmelzen unter Wasserabspaltung ein Amid nach folgender Gleichung entstehen:



Dies ist jedoch nicht der Fall, entweder war nämlich das Salz nach dem Erkalten unverändert oder bei starker Erwärmung im Rohr auf 230° unter theilweiser Verkohlung gänzlich zersetzt.

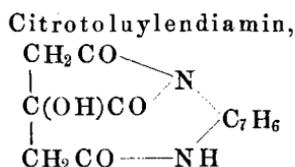
Einwirkung von Toluylendiamin auf Citronensäure.

Da das Toluylendiamin von der Formel



ebenfalls eine zweisäurige Diaminbase wie das Benzidin ist, so wies auch die Theorie auf die den Benzidinderivaten der Citronensäure analogen Verbindungen des Toluylendiamins mit Citronensäure hin.

Es gelang mir nur folgende Verbindung darzustellen:



Gleiche Moleküle Citronensäure und reinen Toluylendiainins vom Schmelzpunkt  $99^{\circ}$  wurden gemischt und in einem Kölbchen einen ganzen Tag im Schwefelsäurebade im Schmelzen erhalten. Die Temperaturgrenze lag zwischen  $120\text{--}130^{\circ}\text{C}$ .

Während des Schmelzens blähte sich das Gemisch erheblich auf und zeigte das in dem Kölbchen befindliche Abzugsrohr nur schwache Wasserabspaltung. Dieselbe nahm jedoch zu, als dem nach und nach ruhiger gewordenen Schmelzfluss wenige Körnchen geschmolzenen Natriumacetats zugesetzt wurden. Das erkaltende Reactionsproduct erstarrte alsdann zu einem braungelben Glase, welches gepulvert von keinem der bekannteren Lösungsmittel hinreichend aufgenommen wurde. Zwecks der Reinigung wurde dasselbe wiederholt mit den gewöhnlicheren neutralen Lösungsmitteln ausgekocht.

Das so gereinigte, gelbe, krystallinische Pulver, im Rohzustande unlöslich in heissem Alkohol, wurde nunmehr von demselben beim Kochen allmählich gelöst und erschien aus dieser Lösung in mikroskopischen anscheinend octaëdrischen Krystallen, die selbst durch wiederholtes und vorsichtiges Umkrystallisiren sich nicht deutlicher ausbilden liessen.

Theorie für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$			Versuch		
			I.	II.	
$\text{C}_{13}$	156	60.00	59.92	—	pCt.
$\text{H}_{12}$	12	4.62	4.77	—	›
$\text{N}_2$	28	10.76	—	10.91	›
$\text{O}_4$	64	24.62	—	—	›
	260	100.00			

Alkalien wie Säuren lösen das Amid bei längerem Kochen. Im Schmelzröhrchen erhitzt, zersetzt es sich gegen  $187^{\circ}$  unter starker Volumvermehrung und tiefer Bräunung. Seine alkoholische Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben.

In welchem Molecularverhältniss ich nunmehr auch Säure und Base auf einander wirken liess, wie kurze oder wie lange Zeit, ob mit oder ohne Anwendung von Condensationsmitteln die Reaction vor sich ging, kurz immer und fast ausschliesslich bildete sich nur die eine beschriebene Verbindung.

Das neutrale citronensaure Toluyldiamin wurde ebenso wie das citronensaure Benzidin gewonnen. Es stellt ein weisses, mit einem Stich ins Gelbe gefärbtes, amorphes Pulver dar, das sehr beständig ist. Im Einschlussrohr erhitzt, hatte sich der grösste Theil desselben in Citrotoluyldiamin,  $C_{13}H_{12}N_2O_4$ , verwandelt.

Auch das Verhalten des

Aethylendiamins gegen Citronensäure

zog ich in den Kreis meiner Untersuchungen, ohne zu greifbaren Resultaten zu gelangen.

### Nitrirung des Citranilids.

Pebal<sup>1)</sup>, der zuerst die Anilide der Citronensäure dargestellt hat, gedenkt in dieser seiner schönen Arbeit ganz kurz der Möglichkeit, Nitroproducte dieser Anilide zu gewinnen, ohne dieselben selbst untersucht zu haben. Deshalb habe ich mich mit der Nitrirung besonders des Citrotrianils beschäftigt, und zwar in der weiteren Absicht, durch geeignete Reduction des nitrirten Citranilids zu einem neuen Amido-derivat zu gelangen.

Das Citrotrianil,  $C_3H_4(OH)(CO C_6H_5NH)_3$ , welches ich leicht in grosser Menge nach Pebal's Vorschrift erhielt, wurde nitrirt, indem ich unter steter Abkühlung in je 10 g rauchende Salpetersäure je 2 g Anil eintrug. Das Anil löste sich ohne merkliches Aufschäumen in der Salpetersäure. Wurde alsdann die Lösung in eiskaltes Wasser eingetragen, so fiel das Nitroproduct als ein gelbes krystallinisches Pulver aus. Durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser wurde es in gelben, scheinbar rhombischen Krystallen erhalten, welche gegen  $108^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Der Körper wird von heissem Alkohol, Aether, siedendem Benzol und kaltem Nitrobenzol aufgenommen.

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
$C_{24}$	288	52.17	51.95	—	
$H_{20}$	20	3.62	3.73	—	»
$N_6$	84	15.21	—	14.99	»
$O_{10}$	160	28.98	—	—	»
	552	100.00.			

Es liegt also das dreifach nitrirte Citrotrianil vor, dem folgende Formel zukommt:



Dasselbe benutzte ich zu folgenden Reduktionsversuchen:

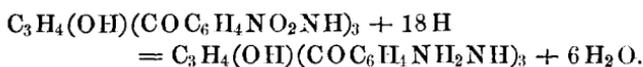
Zinn und Salzsäure und andere Reduktionsmittel verursachten selbst bei längerer Einwirkung keine Reduction des Citrotrinitrotri-

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

anils, es fand grösstentheils eine nicht weiter zu verfolgende Zersetzung und Verharzung statt.

Mit der berechneten Menge dreiprocentigen Natriumamalgams wurde die heisse absolut alkoholische Lösung des Nitrokörpers versetzt. Die Lösung färbt sich unter starker Wasserstoffentwicklung roth, und wird die Färbung im Verlauf der 24 stündigen Reaction immer intensiver. Mit Wasserdämpfen ging zunächst freies Anilin über, welches durch verschiedene Reactionen, so die Chlorkalkreaction, wie auch durch eine Siedepunktsbestimmung unzweideutig nachgewiesen wurde. Als alles Anilin überdestillirt war, wurden später von dem übergelassenen Wasser so minimale Mengen einer festen krystallinischen Substanz übergeführt, dass eine Feststellung ihrer Eigenschaften unmöglich erschien. Die im Kolben zurückbleibende, rothgefärbte Flüssigkeit gab eingeengt und theilweise mit Säure gefällt und mit Aether ausgeschüttelt, theilweise direct mit Aether behandelt, nicht zu reinigende schmutzige Producte.

Der diesen Versuchen zu Grunde liegende Gedanke lässt sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:



Das Auftreten von Anilin deutet aber darauf hin, dass eine Sprengung des Moleküls des Citronnitrotrianils erfolgt ist und die Reaction anders als erwartet verlaufen ist.

Noch will ich erwähnen, dass es mir nicht möglich war, die nitrirten Producte der Citranilide durch directes Zusammenwirken von Citronensäure und *p*-Nitranilin zu gewinnen.

#### Einwirkung von Cyanurchlorid auf neutrales citronensaures Natron.

Angeregt durch die von A. Senier<sup>1)</sup> beschriebenen Versuche, welche sich mit dem Verhalten von Cyanurchlorid gegen Salze einbasischer organischer Säuren beschäftigen, prüfte ich die Reaktionsfähigkeit von Cyanurchlorid gegen entwässertes neutrales citronensaures Natron, um zu einer citrirten Cyanursäure zu gelangen.

Erhitzt man sorgsam entwässertes citronensaures Natron mit Cyanurchlorid in äquivalentem Verhältniss 4 Stunden lang im Rohr auf 120°, so zeigt der Röhreninhalt nach dem Erkalten eine gelbe feste Masse, durchzogen von einer öligen Flüssigkeit.

In der geöffneten Röhre machte sich der Geruch von Salzsäure wahrnehmbar. Die von der festen Substanz getrennte Flüssigkeit, ein dünnflüssiges Oel, zersetzte sich an feuchter Luft, wie mit Wasser

<sup>1)</sup> A. Senier, diese Berichte XIX, 310.



ab, welches seine Färbung selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle behält. Sie schmilzt noch nicht bei 295°. In Alkalien löslich, fällt sie auf Zusatz von Säuren gallertartig wieder aus. Charakteristische Salze lassen sich von dieser sauren Verbindung nicht gewinnen.

Zwei Elementaranalysen mit annähernden Zahlen deuteten auf einen Körper  $C_{13}H_{12}O_4N_2$  hin.

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
$C_{13}$	156	60.00	61.52	60.51 pCt.
$H_{12}$	12	4.61	5.51	4.92 »
$N_2$	28	10.76	—	— »
$O_4$	64	24.63	—	— »
	260	100.00		

Hiernach scheint die Verbindung durch folgenden während der Reaction mitgebildeten Körper verunreinigt zu sein:  $C_{13}H_{14}O_5N_2$ . Seine procentische Zusammensetzung beträgt: C = 56.11 pCt., H = 5.03 pCt., N = 10.07 pCt.

Diese wenig ausgeprägten Eigenschaften vorliegender Verbindung bestimmten mich von derartigen weiteren Versuchen abzusehen, da dieselben geringen Erfolg versprochen.

Interessanter und fruchtbarer erschien es mir, die bislang unbekannt gebliebenen einfachen Amide der Aconitsäure selbst darzustellen. Um zu ihnen zu gelangen, schlug ich folgende Wege ein:

#### Einfache Amide der Aconitsäure.

Am nächsten lag, bei ihrer Darstellung nach Maassgabe der von Behrman n und Hofmann<sup>1)</sup> angegebenen Darstellungsweise für Citronensäureamide zu verfahren. Zu diesem Zwecke musste ich vom

#### Aconitsäuretrimethyläther

ausgehen.

Dieser Aether ist zuerst von Pebal<sup>2)</sup> gelegentlich seiner schönen Arbeit: »Ueber Constitution der Citronensäure« kurz erwähnt. In neuerer Zeit haben ihn Anschütz und Klingemann<sup>3)</sup> als geeignetes Zwischenproduct für eine Darstellung der Aconitsäure genannt. Sie geben seinen Siedepunkt unter gewöhnlichem Barometerdruck auf 270—271° an, theilen aber eine Analyse nicht mit.

Ich stellte ihn nach dem gewöhnlichen Verfahren dar, nämlich durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Aconitsäure (1 Gew.-Th.) in reinem Methylalkohol (1 Gew.-Th.) unter zeitweisem

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1954.

Erwärmen, bis das Gas nicht mehr absorbiert wird. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich alsdann der Aether als ein gelbliches Oel aus. Durch einen Scheidetrichter vom Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet, stellt der durch Destillation gereinigte Aether eine schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit dar, deren Siedepunkt unter gewöhnlichem Barometerdruck bei  $255 - 266^{\circ}$  liegt. Die Ausbeute betrug 55 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

	Theorie		Versuch
C <sub>9</sub>	108	50.00	50.09 pCt.
H <sub>12</sub>	12	5.55	5.73 »
O <sub>6</sub>	96	44.45	— »
	216	100.00	

In Alkohol und Aether ist die Verbindung löslich.

Uebergiesst man 1 Gewichtstheil des Aconitsäuremethyläthers mit sehr starkem, wässrigem Ammoniak (4—5 Gew.-Th.), so geht der Aether etwa nach 24 Stunden mit braunrother Farbe in Lösung. Auf Zusatz verdünnter Säuren scheidet sich ein gelbliches, schwach kristallinisches Pulver aus, welches selbst in siedendem Wasser äusserst wenig löslich ist, aber doch noch eben hinreichend, um seine saure Reaction deutlich erkennen zu lassen. Von den übrigen neutralen Lösungsmitteln wird dasselbe nicht aufgenommen.

Ein Vergleich der Substanz mit der aus den Amidn der Citronensäure von Behrmann und Hofmann<sup>1)</sup> durch Behandeln mit Mineralsäuren dargestellten merkwürdigen Citrazinsäure ergab völlige Identität. Die für die Citrazinsäure so sehr charakteristischen Reactionen, blaue Fluorescenz der ammoniakalischen Lösung dieser Säure, die nach einiger Zeit die tiefblaue Farbe des Kupferoxydammoniaks annimmt, ferner die augenblickliche tiefe Blaufärbung, welche eine heisse möglichst neutrale Kaliumnitritlösung auf Zusatz nur einer Spur der Säure zeigt, konnte ich mit Schärfe bei meiner vorliegenden Verbindung wiederholen.

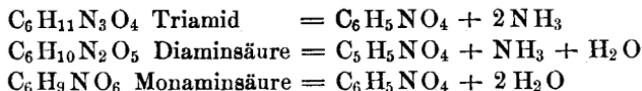
Ueberdies bestätigte eine Analyse die Identität derselben mit Citrazinsäure.

Eine Bildung dieser eigenthümlichen Säure ist durch die Annahme zu erklären, dass sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf den Aconitsäureäther zunächst die Amide der Aconitsäure bilden, welche alsbald unter Ammoniak- respective Wasserabspaltung in die Citrazinsäure übergehen.

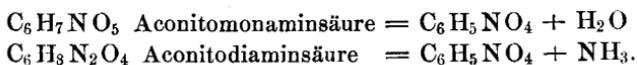
Von der Aconitsäure als einer dreibasischen Säure können sich 3 Amide ableiten. Diese sind: das Triamid C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; die Monaminsäure C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>) und die Diaminsäure: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

<sup>1)</sup> loc. cit.

Nun wird die Bildung der Citrazinsäure aus den Citronensäureamiden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



Von den 3 Amiden der Aconitsäure, welche 1 Molekül Wasser weniger als Citronensäure enthält, können demnach nur die Diaminsäure und Monaminsäure bei der Bildung der Citrazinsäure betheiligt gewesen sein, da eine Entstehung derselben aus dem Aconitsäuretriamid durch eine Gleichung nicht zu erklären ist.



Es gelang nicht, ein Zwischenproduct bei dieser Reaction zu fassen, da selbst nach kurzer Berührung des Aethers mit dem Ammoniak der in Lösung gegangene Theil völlig in Citrazinsäure umgewandelt war.

Verdünntes wässriges Ammoniak wie auch alkoholisches ergaben immer dieselben Resultate. Beim Einleiten trockenen Ammoniaks in den Aether wurde selbst bei längerer Einwirkung keine bemerkenswerthe Veränderung des Aethers beobachtet.

Durch Erhitzen des Ammoniaksalzes der Aconitsäure, welches durch Einleiten von Ammoniakgas in trockene Säure entsteht und eine äusserst hygroskopische Materie darstellt, lässt sich ein Amid nicht gewinnen.

#### 115. G. Ciamician und G. Magnanini: Ueber Indolcarbonsäuren.

[Eingegangen am 27. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Die Verwandtschaft, welche zwischen Pyrrol und Indol besteht, ist in der letzten Zeit wiederholt experimentell bestätigt worden <sup>1)</sup>, und es lässt sich leicht voraussehen, dass das weitere Studium des Verhaltens der Indole in dieser Hinsicht noch manche interessante Thatsache zu Tage fördern wird. Die Aufgabe, die von dem Einen von uns für das Pyrrol entdeckten Reactionen auf die Indole zu übertragen

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte XIX, 2988; G. Ciamician, ebendasselbst XIX, 3028; E. Fischer und P. Wagner, ebendasselbst XX, 815; E. Fischer und A. Steche, ebendasselbst XX, 821 und 2199; G. Magnanini, ebendasselbst XX, 2608; E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 242, 348, 372 und 383.