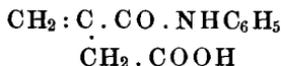


172. Richard Anschütz und Ferdinand Reuter: Ueber die
Gottlieb-Michael'sche Itaconanilsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. März.)

Vor Kurzem haben wir gezeigt¹⁾, dass sich in der Kälte aus Itaconsäureanhydrid in trockenem Aether oder trockenem Chloroform und der äquivalenten Menge Anilin quantitativ eine Anilsäure bildet, die von der Gottlieb²⁾-Michael³⁾'schen Itaconanilsäure verschieden ist. Für letztere giebt Michael die Formel:

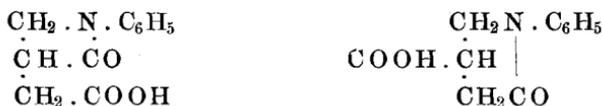


Weshalb Michael von den beiden möglichen Formeln für eine Itaconanilsäure



gerade die Formel I bevorzugt, theilt er nicht mit. Der aus dem Anhydrid der Itaconsäure erhaltenen Anilsäure muss nun eine der beiden Formeln I und II zugeschrieben werden, welche, können wir noch nicht entscheiden. Dagegen lässt sich beweisen, dass der Gottlieb-Michael'schen Itaconanilsäure keine der beiden obigen Formeln zukommt, sie ist vielmehr sehr wahrscheinlich ein Abkömmling einer homologen Phenylasparaginsäure, deren in β -Stellung zu der einen und in γ -Stellung zu der anderen Carboxylgruppe befindlicher Phenylamidorest sich mit einer dieser Carboxylgruppen unter Abspaltung von Wasser und Lactambildung vereinigt hat.

Im Folgenden stellen wir die wichtigsten Beobachtungen zusammen, welche für eine der Formeln:



sprechen. Zunächst fällt die ungeweine Beständigkeit der Säure gegen Alkalien und Mineralsäuren auf, mit deren Lösungen man sie kochen kann, ohne dass Anilin abgegeben wird. Mit Phosphorpentachlorid bildet sie ein krystallisirendes Säurechlorid, welches mit Anilin in das von Gottlieb dargestellte sogenannte Itaconsäuredianilid übergeht.

1) Diese Berichte XX, 203.

2) Ann. Chem. Pharm. 77.

3) Americ. Chem. Journ. (1887) 9, 20.

Durch Verseifen dieses Dianilides wird unschwer die Gottlieb-Michael'sche Itaconanilsäure erhalten. Behandelt man den Diäthyläther der Itabrombrenzweinsäure in Alkohol mit dem Doppelten der äquimolekularen Menge Anilin mehrere Stunden im geschlossenen Rohr bei 100° , so erhält man nach der Entfernung des bromwasserstoffsauren Anilins den Aethyläther der γ -Anilidobrenzweinsäure, welcher nach dem Verseifen mittelst kochender Kalilauge unter Zusatz von etwas Alkohol beim Ansäuern direct das Lactam der Anilidobrenzweinsäure liefert. Von den beiden oben gegebenen Formeln für die Gottlieb-Michael'sche Itaconanilsäure halten wir die zweite für die wahrscheinlich richtige, nach ihr kann diese Säure als Paraconsäure aufgefasst werden, deren Lactonsauerstoff durch die NC_6H_5 -Gruppe ersetzt ist und die Bildung beider Säuren aus Brombrenzweinsäure erfolgt völlig analog.

Die von Gottlieb gefundene Bildung der sogenannten Itaconanilsäure ist demnach wohl die erste Beobachtung einer Lösung der doppelten Kohlenstoffbindung durch Addition eines primären Amins. In neuerer Zeit sind derartige Reactionen häufiger beobachtet worden. Wie sehr man sich durch das Ausserachtlassen der Möglichkeit eines derartigen Reactionsverlaufes einer völlig falschen Erklärung der hierhergehörigen Erscheinungen aussetzt, zeigen die Arbeiten von Michael über die Einwirkung von Anilin auf Maleinsäure und Itaconsäure wohl zur Genüge.

Die oben angedeuteten Beobachtungen werden im hiesigen chemischen Institut zur Zeit nach verschiedenen Richtungen hin ausgedehnt, vor allem auf Verbindungen, die ein zu einer Carboxylgruppe in β - γ -Stellung befindliches doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar, oder an dem γ -Kohlenstoffatom ein Halogenatom enthalten, und wir möchten uns dies Thema für einige Zeit vorbehalten. Von den verschiedenen aus der Itaconsäure erhaltenen, dem Lactam der γ -Anilidobrenzweinsäure analogen Verbindungen ist bis jetzt nur noch die sehr beständige Phenylhydrazinverbindung, sowie die *p*-Toluidinverbindung von Hrn. Hensel analysirt und etwas genauer untersucht worden.

Das experimentelle Beweismaterial und die eingehendere Erörterung unserer Beobachtungsergebnisse wird in Kürze in Liebig's Annalen mitgetheilt werden.

Bonn, den 10. März.