

Neuerdings haben Victor Meyer und K. Auwers¹⁾ bei der Weiterführung ihrer wichtigen Untersuchungen ein drittes, das γ -Benzildioxim entdeckt und gezeigt, dass die Acetylverbindung auch dieses Dioxims, nach Raoult's Methode geprüft, auf das einfache Moleculargewicht stimmende Werthe ergab. Die beiden Forscher knüpften an die Mittheilung dieses Resultates die Bemerkung: »Die gefundenen Werthe weisen deutlich auf das einfache Moleculargewicht hin und schliessen die Annahme einer Polymerie völlig aus.« Meiner Meinung nach sollte der Schluss dieses Satzes lauten: »und schliessen die Annahme einer Polymerie »nicht« völlig aus.«

In wie weit es Victor Meyer gelungen ist, den zweiten Theil seiner Aufgabe zu lösen, also den Nachweis der Structurgleichheit der Benzildioxime zu erbringen, darüber habe ich mich früher nicht ausgesprochen und beabsichtige auch nicht es für den Augenblick zu thun. Aber wer wollte es, gegenüber den Erfahrungen von Beckmann, sowie von Behrend und Leuchs²⁾ über die Neigung der Oxime zu intramolecularen Atomverschiebungen, dem ruhigen Beobachter verübeln, wenn er der Meinung ist, die Wissenschaft könne unter Umständen durch ein bisschen Skepticismus mehr gefördert werden als durch »ein gut Theil Enthusiasmus.«

Man braucht sich deshalb noch nicht gerade ängstlich an das Veraltete zu klammern.

Bonn, den 27. März 1889.

196. Felix Klingemann: Ueber die Einwirkung von aromatischen Aminen auf Acetylcitronensäureanhydrid.

(Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. v. Dechend.)

Schon vor einigen Jahren erhielt ich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Citronensäure ein der Formel $C_8H_8O_7$ entsprechendes Anhydrid der Acetylcitronensäure, das ich zur Zeit in meiner Doctor-dissertation³⁾ kurz beschrieben habe. Ich habe die Untersuchung dieses Körpers jetzt besonders deshalb wieder aufgenommen, weil er mir ein günstiges Ausgangsmaterial zur Darstellung der Anilide der

¹⁾ Diese Berichte XXII, 717.

²⁾ Diese Berichte XXII, 617.

³⁾ Bonn, 1887.

Citronensäure zu sein schien. Bekanntlich hat Anschütz ¹⁾ durch Einwirkung von aromatischen Aminen auf die Anhydride der zweibasischen Säuren die entsprechenden substituirten Amidsäuren erhalten; im Einverständniss mit Hrn. Prof. Anschütz habe ich diese Reaction nunmehr auch auf das Acetylcitronensäureanhydrid ausgedehnt.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Citronensäure.

Gepulverte und bei 100° getrocknete Citronensäure wird mit dem gleichen Gewichte von Acetylchlorid (d. h. mit ungefähr 2 $\frac{1}{2}$ Molekülen) übergossen. Die Reaction beginnt schon in der Kälte, wird aber zweckmässiger Weise von Anfang an durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Nachdem die Salzsäureentwicklung beendet ist, wird das flüssige Reactionsproduct in eine Schale gegossen und im Natronkalkexsiccator zum Erstarren gebracht. Das von Acetylchlorid und von Essigsäure befreite Product wird aus einem Gemisch von Chloroform und sehr wenig Aceton umkrystallisirt. Man erhält das Anhydrid so in farblosen, durchsichtigen, wohlausgebildeten Krystallen, die um so grösser, aber auch um so weniger flächenreich sind, je mehr Aceton in der Lösung vorhanden war.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 121°; erst bei bedeutend höherer Temperatur (ungefähr bei 160—170°) tritt Zersetzung ein.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

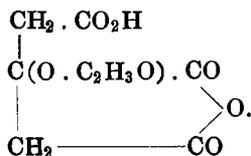
- I. 0.1972 g gaben 0.3211 g Kohlensäure und 0.0687 g Wasser.
 II. 0.2209 g gaben 0.3613 g Kohlensäure und 0.0745 g Wasser.

		Ber. für C ₈ H ₈ O ₇		Gefunden	
				I.	II.
C ₈	96	44.44		44.40	44.60 pCt.
H ₈	8	3.70		3.87	3.74 „
O ₇	112	51.85		—	— „
	<u>216</u>	<u>99.99</u>			

Die Reaction hat also nach folgender Gleichung stattgefunden:



Dem Acetylcitronensäureanhydrid kommt wahrscheinlich die folgende Constitutionsformel zu:



¹⁾ Diese Berichte XX, 3214.

Hr. Tutton¹⁾, der die Güte hatte, diesen Körper krystallographisch zu untersuchen, theilt mir darüber folgendes mit:

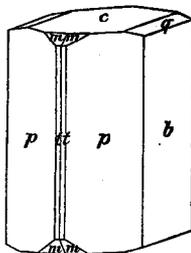
Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0.6856 : 1 : 1.0023.

Beobachtete Formen:

c = {001} oP, b = {010} ∞P̄∞, p = {110} ∞P,

t = {210} ∞P̄2, m = {212} P̄2, q = {014} 1/4P̄∞.



Es wurden folgende Winkel bestimmt:

	No.	Grenzen	Gemessen	Berechnet
b : p = (010) : (110)	24	54° 51' — 56° 25'	55° 34'	—
p : t = (110) : (210)	1		15° 29'	15° 31'
b : c = (010) : (001)	10	89° 22' — 90° 32'	90° 0'	—
p : c = (110) : (001)	8	88° 48' — 90° 49'	90° 0'	—
b : q = (010) : (014)	6	75° 20' — 75° 44'	75° 32'	75° 56'
b : m = (010) : (212)	3	74° 1' — 75° 0'	74° 30'	74° 12'
c : m = (001) : (212)	8	56° 15' — 57° 49'	57° 7'	—
p : m = (110) : (212)	5	35° 24' — 36° 30'	36° 0'	36° 1'
		2 Va = 71° 2'.		

Einwirkung von Anilin auf Acetylcitronensäureanhydrid.

Da bei der Einwirkung von Anilin auf Acetylcitronensäureanhydrid es von vornherein wahrscheinlich war, dass das Anilin in erster Linie die Acetylgruppe angreifen würde, ebenso wie das Phenylhydrazin die Acetylgruppe im Acetylcitronensäureäther als Acetylphenylhydrazin herausnimmt, so wurde die Reaction in der Weise angestellt, dass zwei Moleküle Anilin auf ein Molekül des Anhydrids einwirkten.

Die beiden Verbindungen wurden in Chloroformlösung am Rückflusskühler gekocht. Das Anhydrid geht allmählich in Lösung; nach ungefähr einer halben bis einer ganzen Stunde beginnt die Ausscheidung eines weissen krystallinischen Pulvers aus der kochenden Lösung. Wenn die Menge dieses Niederschlages nicht mehr zuzunehmen scheint, wird die Reaction unterbrochen. Das nach dem Erkalten abfiltrirte und mit Chloroform gewaschene Product wird mit einer ziemlich concentrirten Natriumcarbonatlösung digerirt. Fast die gesammte Menge geht in Lösung. Aus der filtrirten Lösung fällt Salzsäure die neue Säure als bald erstarrendes Oel. Durch wiederholtes Umkrystallisiren

¹⁾ Hr. Tutton wird seine Beobachtungen ausführlicher in Groth's Zeitschrift für Krystallographie mittheilen.

aus Alkohol erhält man die Säure als aus weissen Nadelchen bestehende Krystallkruste. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 184°.

Die Analyse der Verbindung ergab folgende Resultate:

I. 0.2241 g gaben 0.5194 g Kohlensäure und 0.1080 g Wasser.

II. 0.2028 g gaben 0.4708 g Kohlensäure und 0.0990 g Wasser.

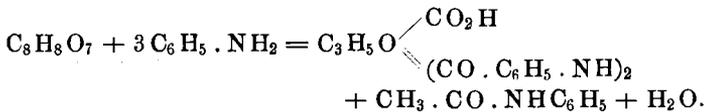
III. 0.1027 g, mit Kupferoxyd im Vacuum verbrannt, gaben 13.50 ccm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches bei 18° unter einem Barometerdruck von 409 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 13.50 ccm trockenen Stickstoffs bei 18.5° unter einem Barometerdruck von 393 mm.

IV. 0.1324 g, mit Kupferoxyd im Vacuum verbrannt, gaben 13.50 ccm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches bei 19° unter einem Barometerdruck von 528 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 13.50 ccm trockenen Stickstoffs bei 19° unter einem Barometerdruck von 508 mm.

Ber. für C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₆		Ber. für C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₅		Gefunden						
				I.	II.	III.	IV.			
C ₂₀	240	62.50	C ₁₈	216	63.16	63.21	63.31	—	—	pCt.
H ₂₀	20	5.21	H ₁₈	18	5.26	5.35	5.42	—	—	»
N ₂	28	7.29	N ₂	28	8.19	—	—	8.16	8.15	»
O ₆	96	25.00	O ₅	80	23.39	—	—	—	—	»
384		100.00	242		100.00					

Diese Zahlen zeigen unzweifelhaft, dass man es hier mit einem Körper C₁₈H₁₈N₂O₅, also mit einem Dianilid der Citronensäure,

C₃H₅O $\begin{cases} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{(CONHC}_6\text{H}_5)_2 \end{cases}$, zu thun hat, und dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen ist:



Auffallend ist es, dass dies Dianilid von dem von Pebal¹⁾ durch Erhitzen von Citronensäure und Anilin erhaltenen Dianilid verschieden ist, denn, während Pebal's Dianilid bei 153° schmilzt, schmilzt das meinige erst bei 184°. Diese Verschiedenheit wiederholt sich, wie ich gleich hier vorausschicken will, auch bei den Di-*p*-Toluididen. Ob diese Isomerie durch verschiedene Vertheilung der Anilinreste an die Carboxylgruppen veranlasst ist, werden hoffentlich weitere Untersuchungen ergeben.

1) Ann. Chem. Pharm. 83, 89.

Einwirkung von *p*-Toluidin auf Aethylcitronensäureanhydrid.

Der Versuch wurde in derselben Weise, wie der eben beschriebene angestellt. Es zeigte sich, dass auch hier ein Ditoluidid der Citronensäure entsteht, welches von dem von Gill¹⁾ auf directem Wege erhaltenen verschieden ist. Gill giebt für sein Ditoluidid den Schmelzpunkt 161°; das von mir erhaltene Product schmilzt bei 189°. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, dem Dianilid äusserst ähnlichen Nadelchen. In Wasser ist es unlöslich, ebenso in Benzol.

Die Analyse führte zur Formel $C_{20}H_{22}N_2O_5$.

I. 0.2483 g gaben 0.5878 g Kohlensäure und 0.1316 g Wasser.

II. 0.2695 g gaben 0.6376 g Kohlensäure und 0.1444 g Wasser.

III. 0.1467 g mit Kupferoxyd im Vacuum verbrannt, gaben 13.50 cem eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches bei 19° unter einem Barometerdruck von 554 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 13.50 cem trockenen Stickstoffs bei 19.5° unter einem Barometerdruck von 530 mm.

IV. 0.1598 g mit Kohlenoxyd im Vacuum verbrannt, gaben 13.50 cem eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches bei 15.5° unter einem Barometerdruck von 587 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 13.50 cem trockenen Stickstoffs bei 15.5° unter einem Barometerdruck von 570 mm.

V. 0.1317 g mit Kupferoxyd im Vacuum verbrannt, gaben 13.50 cem eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, das bei 20.5° unter einem Barometerdruck von 493 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 13.50 cem trockenen Stickstoffs bei 21° unter einem Barometerdruck von 480 mm.

Ber. für		Ber. für		Gefunden							
$C_{22}H_{24}N_2O_6$		$C_{20}H_{22}N_2O_5$		I.	II.	III.	IV.	V.			
C_{22}	264	64.08	C_{20}	240	64.86	64.56	64.52	—	—	pCt.	
H_{24}	24	5.82	H_{22}	22	5.95	5.88	5.95	—	—	»	
N_2	28	6.80	N_2	28	7.57	—	—	7.69	7.64	7.65	»
O_6	96	23.30	O_5	80	21.62	—	—	—	—	—	»
<hr/>			<hr/>								
412		100.00	370		100.00						

Auch wenn das Verhältniss zwischen *p*-Toluidin und dem Anhydrid geändert wurde, entstand als Hauptproduct immer das Di-*p*-Toluidid. Die in geringer Menge auftretenden Nebenproducte habe ich zur Zeit noch nicht untersucht.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

South-Kensington, 1. April 1889. Normal School of Science.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2352.