

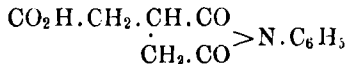
276. W. Bertram: Ueber die Einwirkung von Anilin auf Anhydrido-carbonsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 6. April 1905.)

Die Leichtigkeit, mit der sich, wie R. Anschütz¹⁾ fand, Anilin in indifferenten Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur mit Dicarbonsäureanhydriden zu den sogenannten Anilsäuren verbindet, kann man dazu benutzen, um selbst kleine Mengen von Dicarbonsäureanhydriden zu kennzeichnen. Diese Reaction ist auch bereits auf die ersten Anhydride von Tricarbonsäuren ausgedehnt worden, von denen die Tricarballylanhydridsäure, die Acetylcitronenanhydridsäure und die vor kurzem von R. Anschütz und W. Bertram²⁾ beschriebene Aconitanhydridsäure leicht zugänglich sind. Im Einverständniss mit Hrn. Prof. Anschütz habe ich das Studium der Einwirkung von Anilin auf Aconitanhydridsäure aufgenommen und von neuem die Einwirkung von Anilin auf Acetylcitronenanhydridsäure und Tricarballylanhydridsäure untersucht.

Im Verlaufe dieser Arbeiten fand ich Vertreter einer noch wenig untersuchten Körperklasse in Substanzen, die wie die Tricarballylanilsäure:



gleichzeitig Anil und Carbonsäure sind.

Bei der Nomenclatur dieser Verbindungen machte sich störend geltend, dass man die Additionsproducte von Anilin und Dicarbonsäureanhydriden als Anilsäuren bezeichnete. Prof. Anschütz schlägt daher vor, diese Verbindungen *Anilidsäuren* zu nennen, da sie die Eigenschaften eines Anilids mit denen einer Carbonsäure in sich vereinigen, also Namen, wie Maleinanilsäure, Succinanilsäure, Itaconanilsäure in *Maleinanilidsäure*, *Succinanilidsäure*, *Itaconanilidsäure* umzuwandeln. Es wird so die Bezeichnung Anilsäuren für die von Tricarbonsäuren sich ableitenden Carbonsäuren frei, welche gleichzeitig Anile sind, wie die Aconitanilsäure, Tricarballylanilsäure und Citronenanilsäure.

I. Aconitsäure-abkömmlinge.

Aconit-monoanilidsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, schmilzt
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

unter Zersetzung bei 141°, und ist das erste Einwirkungsproduct von Anilin auf die bei 76° schmelzende Aconitanhydridsäure in ätherischer

¹⁾ Diese Berichte 20, 3214 [1887]. ²⁾ Diese Berichte 37, 3967 [1904].

Lösung bei Anwendung äquimolecularer Mengen. Bei Anwendung der zwei Molekülen entsprechenden Menge Anilin auf die einem Molekül gleiche Menge Anhydridsäure entsteht das weiter unten beschriebene Anilinsalz der Aconitanilidsäure, aus welchem man die freie Säure mit verdünnter Salzsäure als gelbes Pulver abscheidet.

0.2122 g Sbst.: 0.4470 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — 0.3139 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 766 mm).

C₁₂H₁₁NO₅. Ber. C 57.83, H 4.41, N 5.62.
Gef. » 57.45, » 4.39, » 5.24.

Durch Titration wurde der zweibasische Charakter der Säure nachgewiesen:

0.1440 g Sbst., in 50 ccm Alkohol gelöst, erforderten 11.6 ccm ¹⁰/₁₀-Natronlauge anstatt 11.52 ccm ¹⁰/₁₀-Natronlauge.

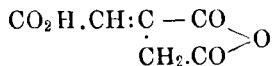
Die Aconitmonoanilidsäure krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nadelchen. Mit einem Tropfen concentrirter Alkalilauge giebt sie eine rothe Farbreaction, die bei einem Ueberschuss von Alkalilösung nach kurzem Stehen oder gelindem Erwärmen unter Verseifung des Anilids verschwindet. Mit Erdalkalien tritt eine gleiche Reaction ein. Die Säure ist leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, sowie in Aceton, schwerer in Essigester, fast unlöslich in Aether und Benzol. Durch Kochen mit 10 procentiger Salzsäure geht sie in Anilinchlorhydrat und Aconitsäure über. Die Analyse der Letzteren gab folgende Werthe:

0.1195 g Sbst.: 0.1821 g CO₂, 0.0380 g H₂O.

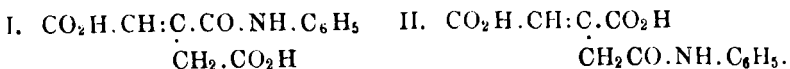
C₈H₈O₆. Ber. C 41.36, H 3.45.
Gef. » 41.55, » 3.53.

Bei einem Versuche, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Aconitanilidsäure die Aconitanilsäure zu gewinnen, entstand ein zur Untersuchung wenig einladendes Product.

Nachdem in der bereits erwähnten Abhandlung von R. Anschütz und W. Bertram für die bei 76° schmelzende Aconitanhydridsäure die Constitutionsformel:



bewiesen wurde, kommen für die Aconitmonoanilidsäure folgende beiden Formeln in Betracht:

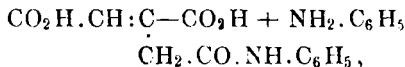


Wie in derselben Abhandlung näher ausgeführt ist, geht die Aconitsäure beim Erhitzen unter vermindertem Druck unter Wasserabspaltung zunächst in Aconitanhydridsäure über, diese unter Kohlensäureabgabe in Itaconsäureanhydrid, und das Itaconsäureanhydrid lagert sich bei

höherer Temperatur in das isomere Citraconsäureanhydrid um. Die Aconitmonoanilidsäure bildet bei ca. 12 mm Druck und einer Temperatur von 170—180° unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure als Endproduct Citraconanil, welches zwischen etwa 180° und 200° bei einem durch die stete Zersetzung um 12 mm schwankenden Druck überdestillirt. Aus Alkohol krystallisirt das Citraconanil in seinen langen, schwachgelben, bei 98—99° schmelzenden Nadeln. Zwischenproducte wurden bisher nicht beobachtet.

Aus noch nicht veröffentlichten Versuchen über die Anlagerung von Basen an Anhydride asymmetrischer Dicarbonsäuren, welche Anschütz in Gemeinschaft mit mehreren seiner Schüler ausführte, geht hervor, dass diese Anlagerung, ebenso wie diejenige der Alkohole an das Carbonyl erfolgt, welches mit der CH₂-Gruppe verbunden ist. Ich habe daher der Aconitmonoanilidsäure die Constitutionsformel II beigelegt.

Aconit-monoanilidsaures Anilin,

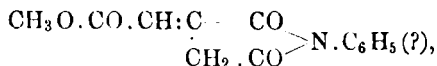


Schmp. 107—108°, entsteht, wie schon erwähnt, durch Kochen der ätherischen Lösung der Aconitanhydridsäure mit der zwei Molekülen entsprechenden Menge Anilin. Zunächst scheidet sich eine gelbe Masse ab, vorwiegend aus Aconitmonoanilidsäure bestehend, die bei fortgesetztem Kochen in das weisse, pulverförmige Anilinsalz übergeht. Die Ausbeute ist der berechneten gleich. Aus Methylalkohol krystallisirt das Salz in seidenglänzenden Blättchen, die jedoch, selbst vor Licht und Luft geschützt, ihr Aussehen ändern und sich unter Anilinabgabe zersetzen. Beständig ist das pulverförmige Salz. In Alkoholen ist es leicht löslich, schwer löst es sich in Essigester, fast unlöslich ist es in Benzol und Aether. Aus Acetonlösung krystallisirt die freie Säure. Das pulverförmige Salz gab folgende Analysenwerthe:

0.1292 g Sbst.: 0.3013 g CO₂, 0.0566 g H₂O: — 0.1519 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 761 mm).

C₁₈H₁₈N₂O₅. Ber. C 63.15, H 5.23, N 8.13.
Gef. » 63.60, » 4.86, » 8.30.

Aconitanilsäure-methylester,



Schmp. 143°, bildet sich beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die gekühlte Lösung von aconitanilidsaurem Anilin in der etwa 6—10-fachen Menge Methylalkohol. Durch Aetherzusatz bis zur Trübung wurde die Abscheidung eines Krystallbreies bewirkt, welcher

aus einem Gemisch von Anilinchlorhydrat und Aconitanilsäuremethylester besteht. Die durch Auswaschen mit Wasser von dem Chlorhydrat befreite Verbindung wurde zunächst aus Alkohol, dann aus Benzol krystallisirt und gab so auf obige Formel stimmende Analysenwerthe:

0.2681 g Sbst.: 0.6214 g CO₂, 0.1045 g H₂O. — 0.1044 g Sbst.: 0.2446 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — 0.1887 g Sbst.: 10.1 com N (23°, 764 mm).

C₁₃H₁₁NO₄. Ber. C 63.67, H 4.48, N 5.71.
Gef. » 63.23, 63.89, » 4.28, 4.20, » 6.06.

Der Ester ist in concentrirter Kaliumcarbonatlösung unlöslich. Seine wässrige Lösung ist neutral. Ziemlich leicht löst er sich in Alkoholen, schwerer in Benzol, sehr schwer in Aether und Wasser. Auf Zusatz von Alkalilösung färbt er sich allmählich intensiv blutroth, wobei die Lösung prachtvoll violett fluorescirt, bei weiterem Zusatz und nach kurzem Stehen oder gelindem Erwärmen verschwindet die Färbung, und es tritt Verseifung ein. Zu Erdalkalien verhält sich der Ester ähnlich. Aus Wasser und Aether krystallisirt er in weissen Blättchen, aus Benzol in Blättchen oder Nadeln, aus Alkohol in Nadeln. Mit der 10-fachen Menge 15-procentiger Salzsäure gekocht, bildet sich Anilinchlorhydrat und Aconitsäure. Letztere gab folgende Analysenwerthe:

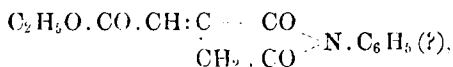
0.1266 g Sbst.: 0.1922 g CO₂, 0.0400 g H₂O.

C₆H₆O₆. Ber. C 41.36, H 3.45.
Gef. » 41.40, » 3.51.

Nach einigen Versuchen gelang es, diesen Aconitanilsäureester sowohl als den Aethyl- und Propyl-Ester zu den entsprechenden Tricarballyl-anilsäureestern zu reduciren.

Die so entstandenen Tricarballylanilsäureester sind identisch mit denjenigen, welche durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholischen Lösungen des tricarballylanilsäuren Anilins entstehen. Es haben also die hier beschriebenen Aconitanilsäureester und die Tricarballylanilsäureester analogen Bau. Das Reductionsverfahren zur Gewinnung der Ester der Tricarballylanilsäure ist unter den Derivaten der Tricarballylsäure beschrieben.

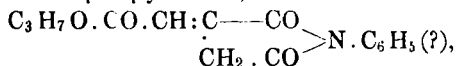
Aconitanilsäure-äthylester,



Schmp. 112°, wurde hergestellt, wie unter dem vorher beschriebenen Methylester angegeben ist. Reaction und Verhalten gegen concentrirte Kaliumcarbonatlösung, gegen Alkali- und Erdalkali-Lösungen ist dasselbe wie dasjenige des Methylesters. Er löst sich leicht in Alkoholen und Benzol und krystallisirt aus diesen Lösungen in Nadeln.

0.1702 g Sbst.: 0.4632 g CO₂, 0.0742 g H₂O.
 C₁₄H₁₃NO₄. Ber. C 64.86, H 5.01.
 Gef. » 64.54, » 4.84.

Aconitanilsäure-propylester,



schmilzt bei 106°, krystallisirt in Nadeln und ist der am leichtesten in Benzol lösliche Ester. Er verhält sich im übrigen wie die vorhergehenden Ester.

0.1255 g Sbst.: 0.3118 g CO₂, 0.0695 g H₂O.
 C₁₅H₁₅NO₄. Ber. C 65.93, H 5.49.
 Gef. » 65.73, » 5.90.

Aconitanilsäure-anilid, C₁₈H₁₄N₂O₃, Schmp. etwa 255°, wurde durch Erhitzen von der 3 Mol. entsprechenden Menge Anilin mit der einem Mol. gleichen Menge Aconitanhydridsäure gewonnen. Die Reaction war beendet, wenn die durch das entweichende Wasser hervorgerufene Blasenbildung der Masse aufhörte. Durch häufig wiederholtes Umlösen der Schmelze mit Alkohol wurde die Substanz in mässiger Ausbeute rein erhalten. Das Product ist neutral und krystallisirt in gelblichen Nadelchen, welche schwerlöslich sind in Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether und Wasser. Es stellt das von Pebal¹⁾ sowohl, wie von Skinner und Ruhemann²⁾ auf verschiedene Art gewonnene Aconitanilsäureanilid dar.

0.1038 g Sbst.: 0.2688 g CO₂, 0.0448 g H₂O.
 C₁₈H₁₄N₂O₃ Ber. C 70.58, H 4.57.
 Gef. » 70.62, » 4.79.

Eine Aconitanilsäure, welche bei etwa 250° schmilzt und sich zersetzt, beschreiben Pebal und später Ruhemann und Skinner ebenfalls in den erwähnten Abhandlungen.

Im Anschluss an diese Anilinverbindungen der Aconitsäure mag noch folgendes Aconitsäurederivat erwähnt werden, welches gelegentlich aus dem Aconitsäureäthylester dargestellt wurde.

Aconitsäure-trimethyltriamid, C₃H₃(CO.NHCH₃), Schmp. 213—215°. Es entsteht beim Einleiten von trockenem Methylamingas in eine Lösung gleicher Volumtheile Aconitsäureester und absoluten Aethers unter Eiskühlung. Die Reactionsflüssigkeit färbt sich anfangs gelb, dann orange und schliesslich kirschroth und scheidet, nachdem sie gesättigt ist, nach Verlauf von etwa einer Stunde farblose, nadelförmige Krystalle ab, welche allmählich die ganze Masse erstarren lassen. Die Reactionsmasse färbt sich an der Luft bald tiefblau, wes-

¹⁾ Ann. d. Chem. 98, 79 [1856]. ²⁾ Journ. chem. Soc. 55, 238 [1889].

halb das feste Product möglichst schnell abgesaugt und mit Aetheralkohol vom Farbstoff befreit werden muss. Die neue Substanz wurde durch Einengen aus ihrer ätherisch-alkoholischen Lösung im Vacuum-exsiccator rein erhalten.

0.1255 g Sbst.: 0.234 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.1116 g Sbst.: 19.5 ccm N (26°, 768 mm).

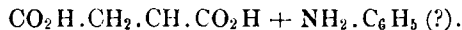
C₉H₁₅N₃O₃. Ber. C 50.70, H 7.05, N 19.71.

Gef. » 50.84, » 7.03, » 19.51.

II. Tricarballylsäure-abkömmlinge.

Die Einwirkung äquimolekularer Mengen Anilin und Tricarballylanhydridsäure aufeinander in ätherischer Lösung untersuchte bereits O. W. Emery¹⁾, der Entdecker dieser Anhydridsäure. Er fand, dass bei diesem Versuche eine syrupöse Säure entsteht, deren Silbersalz auf tricarballylanilidsaures Silber stimmende Werthe gab.

Tricarballyl-monoanilidsaures Anilin,



Schmp. 127—128° erhält man dagegen, wenn man die diäquimolekulare Menge Anilin mit Tricarballylanhydridsäure in ätherischer Lösung mehrere Stunden lang kocht. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand krystallisirte aus Alkohol in weissen Nadelchen und gab bei der Analyse auf obige Formel stimmende Werthe.

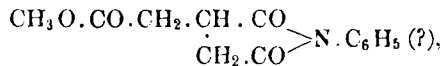
0.1045 g Sbst.: 0.2118 g CO₂, 0.0525 g H₂O.

C₁₈H₂₀N₂O₅. Ber. C 62.79, H 5.81.

Gef. » 63.10, » 5.57.

Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol. Es ist beständiger als die entsprechende Aconitsäureverbindung. Aus Wasser, in welchem es sich beim Kochen löst, scheidet es sich unverändert wieder aus.

Tricarballylanilsäure-methylester,



Schmp. 106°, entsteht in der mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung gesättigten methylalkoholischen Lösung des eben beschriebenen Anilinsalzes der Tricarballylmonoanilidsäure. Er wird durch Zusatz von Aether oder Wasser aus dieser Lösung ausgeschieden, ausgewaschen und aus Aether-Alkohol in prismatischen Krystallen gewonnen. Die wässrige Lösung des Esters reagirt neutral. Der Ester ist in Alkali-

¹⁾ Diese Berichte 24, 599 [1891].

carbonatlösung unlöslich; leicht löst er sich in Alkoholen, schwerer in Wasser und Benzol.

0.1013 g Sbst.: 0.2338 g CO₂, 0.0480 g H₂O. — 0.1483 g Sbst.: 7.9 ccm N (18°, 765 mm).

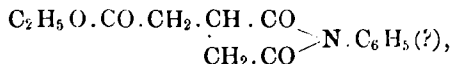
C₁₃H₁₃NO₄. Ber. C 63.15, H 5.26, N 5.66.
Gef. » 62.94, » 5.26, » 6.19.

Derselbe Ester wurde durch Reduction aus dem Aconitanilsäuremethyl-ester nach folgendem Verfahren gewonnen: Gleiche Mengen des fein verriebenen Aconitsäurederivates und Aluminiumpulver wurden vermischt und mit wenig Wasser und Eisessig zu einer bräunigen Masse angeschüttelt. Diese Masse wurde dann im Luftbade allmählich erwärmt, bis bei etwa 95° Reaction durch Aufschäumen eintrat. Alsdann geht die Reaction ohne weitere Wärmezufuhr von selbst zu Ende, und man braucht die Reaktionsmasse nur mit Methylalkohol anzukochen, um daraus den Ester zu gewinnen. Geringe Mengen des aus der alkoholischen Lösung sich ausschüdüende Aluminiumhydroxyds werden abfiltrirt und aus dem Filtrat durch Abkühlen der Tricarallylanilsäuremethylester gewöhnlich sogleich analysenrein in den prismatischen Nadeln vom Schmp. 103° in guter Ausbeute erhalten. Ein Gemisch dieses Esters mit dem durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die methylalkoholische Lösung des tricarallylanilsäuren Anilins erhaltenen zeigte denselben Schmelzpunkt, auch im übrigen verhalten sich beide gleich. Seine Analyse gab stimmende Werthe.

0.1233 g Sbst.: 0.2858 g CO₂, 0.610 g H₂O.

C₁₃H₁₃NO₄. Ber. C 63.15, H 5.26.
Gef. » 63.21, » 5.49.

Tricarallylanilsäure-äthylester,



Schmp. 90°, wurde durch Reduction aus dem entsprechenden Aconitsäurederivat auf die soeben beschriebene Weise erhalten. Reaction und Verhalten gegen Alkalicarbonatlösung sind dieselben wie die des Methylesters. Er löst sich leicht in Alkoholen wie in Benzol und krystallisirt in zarten, seidglänzenden Nadeln. Die Analysenwerthe sind folgende:

0.1060 g Sbst.: 0.2515 g CO₂, 0.0005 g H₂O.

C₁₄H₁₅NO₄. Ber. C 64.36, H 5.74.
Gef. » 64.62, » 6.34.

Tricarallylanilsäure-propylester, Schmp. etwa 55°, durch Reduction des entsprechenden Aconitsäurederivates erhalten, krystallisirt in Nadelchen, welche in Alkohol sehr leicht löslich sind, etwas schwerer in Aether. Im übrigen verhält er sich wie die beschriebenen Ester.

Tricarballoylanilsäure-anilid, $C_{18}H_{16}N_2O_3$, Schmp. 168° , welches meines Wissens noch unbekannt ist, entsteht durch Erhitzen von der einem Mol. entsprechenden Menge Tricarballoylanhydridsäure mit der 3 Mol. gleichen Menge Anilin auf ca. 185° , bis die Blasenbildung der Reactionsmasse aufhört. Aus der Schmelze wurde mit verdünntem Alkohol in überwiegender Menge das in Nadeln krystallisierende Anilid einer Tricarballoylanilsäure gewonnen. Es ist neutral, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

0.2396 g Subst.: 0.6140 g CO_2 , 0.1157 g H_2O .

$C_{18}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 70.13, H 5.18.

Gef. » 69.89, » 5.36.

Durch Erhitzen von Tricarballoylsäure mit Anilin gewann Däumichen¹⁾, ein Schüler von W. Will, eine Tricarballoylanilsäure, die bei 137° schmilzt und aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Die Analysen gaben auf $C_{12}H_{11}NO_4$ stimmende Werthe. Emery²⁾ wiederholte diesen Versuch unter Anwendung der rohen Tricarballoylanhydridsäure und erhielt ebenfalls die bei 137° schmelzende Tricarballoylanilsäure. Er analysirte die Säure und das Silbersalz.

III. Citronensäure-abkömmlinge.

Die Einwirkung von Anilin auf Acetylcitronenanhydridsäure in Chloroformlösung untersuchten F. Klingemann³⁾ und später unter Anwendung von Aether Easterfield und Sell⁴⁾. Diese letzteren Forscher fanden übereinstimmend mit Klingemann, dass die Acetylgruppe bei der Reaction herausgenommen wird und Citronendianilidsäure entsteht, welche nach Klingemann bei 184° , nach Easterfield und Sell bei $180-182^\circ$ schmilzt. Citronendianilidsäure gewann Pebal⁵⁾ aus dem beim Schmelzen von Citronensäure und Anilin im Verhältniss 1:2 Mol. entstandenen, von Pebal Citrobianil genannten Citronenanilsäureanilid durch Kochen mit concentrirter Ammoniaklösung und Zerlegen des hierbei entstandenen citronendianilidsauren Ammoniums mit Salzsäure; Pebal giebt als Schmelzpunkt der Säure 153° an. Allein Easterfield und Sell fanden bei Wiederholung des Pebal'schen Versuches, dass sich dabei dieselbe Säure bildet, wie aus Acetylcitronenanhydridsäure und Anilin in ätherischer Lösung. Sie vermuthen daher, dass die Schmelzpunktsangabe Pebal's auf einem Druckfehler beruht.

1) Chem.-Ztg. 13, 217 [1889].

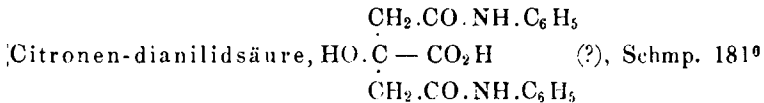
2) Diese Berichte 24, 599 [1891].

3) Diese Ber. 22, 985 [1889].

4) Journ. chem. Soc. 61, 1006 [1892].

5) Ann. d. Chem. 82, 89 [1852].

Für meine Versuche verwandte ich einen Ueberschuss von Anilin und kochte 20.0 g Acetylcitronenanhydridsäure mit 35.0 g Anilin in 100 ccm Aether. Auf 1 Mol. Säure kamen also mehr als 4 Mol. Anilin. Beim Kochen trat gewöhnlich Lösung ein, aus welcher sich beim Erkalten ein krystallinischer Brei ausschied, der zur Entfernung nicht in Reaction getretenen Anilins mit Aether ausgewaschen wurde. Das so gewonnene Reactionsproduct besteht aus einem Gemisch von citronendianilidsauren Anilin, Citronendianilidsäure und Citronenanilidsäureanilid.



unter Zersetzung. Das eben beschriebene Reactionsproduct wird zur Gewinnung dieser Säure zunächst mit etwa 20-procentiger Salzsäure verrieben. Nach einigen Stunden wird das Product auf dem Filter gesammelt, durch Waschen mit Wasser vom Anilinchlorhydrat befreit und aus Alkohol krystallisirt. Aus der Lösung fielen zunächst Krusten weisser Nadelchen der schwerer löslichen Citronendianilidsäure aus, dann seideglänzende Nadeln des Citronenanilidsäureanilids. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol wird die Citronendianilidsäure in zarten Blättchen erhalten.

0.1140 g Sbst.: 0.2759 g CO₂, 0.0588 g H₂O. — 0.1229 g Sbst.: 0.2838 g CO₂, 0.0602 g H₂O. — 0.2073 g Sbst.: 15.2 ccm N (19°, 765 mm).

C₁₈H₁₈N₂O₅. Ber. C 63.17, H 5.20, N 8.15.
Gef. » 63.69, 62.97, » 5.73, 5.47, » 8.50.

0.3514 g Sbst., in 150 ccm Alkohol gelöst, verbrauchten 10.35 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge, berechnet für ein Carboxyl 10.3 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge: 0.4981 g Sbst., in 150 ccm Alkohol gelöst, verbrauchten 14.56 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge, berechnet für ein Carboxyl 14.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

Die Säure löst sich schwer in Alkoholen, Aether, Benzol und Wasser. Von Kaliumcarbonatlösung wird sie leicht aufgenommen und fällt auf Säurezusatz wieder aus. Durch Erhitzen mit 20-procentiger Salzsäure wird Citronensäure zurückgewonnen.

Bei der Zersetzung der Citronendianilidsäure durch Hitze machte ich folgende Beobachtungen. Bis etwas über ihren Schmelzpunkt unter gewöhnlichem Druck kurze Zeit erhitzt, tritt Zersetzung ein unter Abspaltung von einem Mol. Wasser, und es bildet sich Citronenanilidsäureanilid, dessen Beschreibung weiter unten folgt. Bei einem Druck von etwa 12 mm erhitzt, begann bei ungefähr 175—180° die Zersetzung, indem sich Kohlensäure abspaltete und Wasser und Anilin übergingen. Zwischen 180° und 200° destillirte hauptsächlich Citraconanil, welches, aus Alkohol krystallisirt, bei 98—99° schmolz.

0.2414 g Sbst.: 0.6214 g CO₂, 0.1078 g H₂O.

C₁₁H₉N₃O₂. Ber. C 70.55, H 4.81.

Gef. » 70.20, » 4.98.

Daneben trat in sehr geringer Menge eine aus Alkohol in fast farblosen Täfelchen krystallisierende Verbindung auf, welche bei 115° schmolz.

Wird das Erhitzen des Rückstandes fortgesetzt, so gehen auch kleine Mengen einer bei 235—237° schmelzenden, aus Benzol in metallisch-glänzenden, gelbgrünen Blättchen krystallisierenden Substanz über. Auch aus dem alkoholischen Auszug des Rückstandes wird mit Aether diese Verbindung gefällt. Die Fällung wird dann durch häufiges Krystallisiren aus Benzol gereinigt. Der Analyse nach zu urtheilen, hat die Verbindung dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Citraconanil.

0.1045 g Sbst.: 0.2690 g CO₂, 0.0466 g H₂O. — 0.0857 g Sbst.: 0.2224 g CO₂, 0.0397 g H₂O. — 0.1272 g Sbst.: 0.3281 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.1410 g Sbst.: 10.0 ccm N (16°, 760 mm).

C₁₁H₉N₃O₂. Ber. C 70.58, H 4.81, N 7.48.

Gef. » 70.20, 70.70, 70.33, » 4.94, 5.15, 4.62 » 8.26.

Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Eisessig und Phenol, schwerer in Benzol und Alkohol, nur in geringer Menge in Aether und Wasser. Zu einer genaueren Untersuchung genügte die bisher erhaltene Menge der Substanz nicht.



Citronen-dianilidsaures Anilin. HO.C—CO₂H + NH₂.C₆H₅(?),



Schmp. 152°, krystallisirt aus dem ätherischen, anilinhaltigen Filtrat des Einwirkungsproductes von Anilin auf Acetylcitronenanhydridsäure nach dem Einengen in weissen Nadeln. Die Analysen der mit Aether gewaschenen Substanz gaben folgende Werthe:

0.1055 g Sbst.: 0.2576 g CO₂, 0.0537 g H₂O. — 0.1090 g Sbst.: 0.2647 g CO₂, 0.0533 g H₂O. — 0.0810 g Sbst.: 7.5 ccm N (24°, 745 mm).

C₂₁H₂₅N₃O₅. Ber. C 66.23, H 5.75, N 9.66.

Gef. » 66.57, 66.15, » 5.67, 5.43, » 10.13.



Citronenanilsäure-anilid, HO.C—CO > N.C₆H₅(?), Schmp.



182°, entsteht in mehr oder weniger grosser Menge bei Einwirkung von Anilin auf Acetylcitronenanhydridsäure in Aether, denn ich fand dasselbe nach dem Zerlegen des Reactionsproductes mit Salzsäure in dem ausgewaschenen Producte neben der Citronendianilidsäure. Da dieses Anilid bedeutend leichter löslich ist als die Citronendianilidsäure, so lässt es sich durch Einengen der alkoholischen Mutterlauge der

Säure gewinnen. Ferner bildet es sich, wie schon Pebal beobachtete, beim Erhitzen der Citronendianilidsäure über ihren Schmelzpunkt unter Abgabe eines Mol. Wasser, und es entsteht auch, wie ich durch Versuche feststellte, beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung der Citronendianilidsäure. Aus alkoholischer Lösung erhält man das Anilsäureanilid je nach der Concentration derselben entweder in compacten, octaëdrischen Krystallen oder in langen, seideglänzenden Nadeln.

0.1250 g Sbst.: 0.3036 g CO₂, 0.0511 g H₂O. — 0.1750 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 743 mm).

C₁₆H₁₆N₂O₄. Ber. C 66.66, H 4.93, N 8.64.

Gef. » 66.76, » 4.53, » 8.68.

Wird das Anilid in der zwei Mol. entsprechenden Menge Kalihydrat und der 20-fachen Menge Wasser auf dem Wasserbade gelöst, so macht sich der Geruch nach Anilin bemerkbar. Aus der Lösung fallen beim Erkalten zunächst gleichförmige Krystalle eines Kaliumsalzes aus, welches meist in Nadeln krystallisirt. Die später folgende Abscheidung ist ein Gemisch verschiedener Kaliumsalze. Die Analyse des zuerst ausfallenden Salzes gab stimmende Analysenwerthe auf

Citronen-dianilidsaures Kalium.

0.4016 g Sbst.: 0.0900 g K₂SO₄.

C₁₈H₁₇N₂KO₅. Ber. K 10.26. Gef. K 10.03.

Pebal¹⁾ stellte mit Hilfe einer concentrirten, ammoniakalischen Lösung, wie bereits erwähnt, das Ammoniumsalz dar und beschreibt in derselben Abhandlung auch eine Citranilsäure, welche er durch Erhitzen von Citronensäuremonoanilid erhielt, sowie das Silber- und das Anilin-Salz dieser Säure.

Ueber die Reactionen zur Herstellung der Anilsäuren der Citronensäure, der Aconitsäure und Tricarballylsäure aus ihren Derivaten und Versuche wie die Veresterung der von anderer Seite beschriebenen Anilsäuren, die Aufklärung der eigenthümlichen Farbreactionen der Aconitsäurederivate mit Alkalien, alkalischen Erden, Ammoniak und Aminen, sowie anderes mehr hoffe ich später berichten zu können.

Hervorheben möchte ich zum Schluss den bei diesen Versuchen beobachteten leichten Eintritt der Anilbildung durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf die alkoholischen Lösungen der Anilidsäuren. Handelte es sich um eine Monoanilidsäure, so entstand der Ester einer Anilsäure, lag eine Dianilidsäure vor, so bildete sich das Anilid einer Anilsäure.

¹⁾ Ann. d. Chem. 82, 92 [1852].