

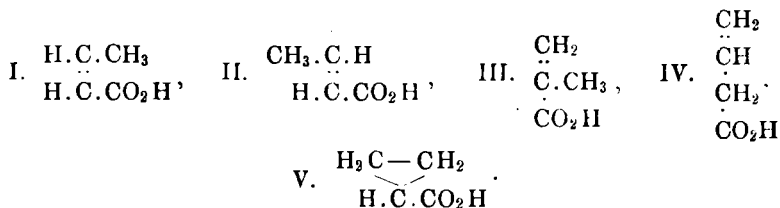
443. W. Autenrieth:

Zur Kenntniss der fünf isomeren Säuren $C_4H_6O_2$.

[Mittheilung aus d. med. Abth. d. Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 26. Juni 1905.)

Nach der Theorie müssen fünf isomere Säuren der Zusammensetzung $C_4H_6O_2$ existiren, nämlich drei α, β -ungesättigte Säuren (I, II, III), eine β, γ -ungesättigte Säure (IV) und die cyclische Trimethylenmonocarbonsäure (V):



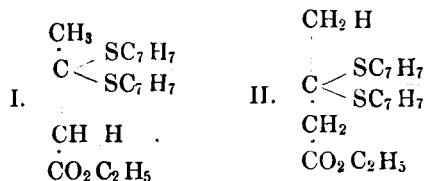
Die Constitution der festen Crotonsäure (I) und der Methacrylsäure (III), beide als α, β -ungesättigte Säuren, ist durch die Art ihrer Entstehung schon längst einwandsfrei bestimmt. — Anders verhält es sich mit der Isocrotonsäure, die bekanntlich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die β Chlorisocrotonsäure entsteht. Geuther, der Entdecker der letzteren Säure, hat dieser die Formel $\text{CH}_2:\text{CCl.CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ gegeben, wonach der Isocrotonsäure selbst die Formel der β, γ -ungesättigten Vinyllessigsäure (IV) zukäme. Verschiedene Thatsachen lassen sich mit dieser Formel für die Isocrotonsäure nicht ohne Weiteres in Einklang bringen; besonders Friedrich¹⁾ ist auf Grund der Ergebnisse seiner Untersuchungen zu dem Schlusse gekommen, dass die chemische Constitution der β -Chlorisocrotonsäure die gleiche sein müsse, wie die der β -Chlorcrotonsäure, dass also beiden Säuren die Formel $\text{CH}_3.\text{CCl}:\text{CH.CO}_2\text{H}$ zukäme. — Schon vor mehreren Jahren habe ich²⁾ mich dem Studium der beiden in Frage kommenden Säuren zugewandt und bei diesen Untersuchungen besonders solche Reactionen zu verwirklichen versucht, welche voraussichtlich bei niederen Temperaturen eintreten würden, wenigstens bei solchen, welche weit unterhalb der Umwandlungstemperatur der labilen in die stabilere Säure liegen; ferner habe ich mit Hilfe der beiden β -Chlorcrotonsäuren solche Derivate der beiden Säuren dargestellt, die auch noch auf einem anderen Wege, der dann einen Rückschluss auf die Constitution der Isocrotonsäure zulies, erhältlich sein mussten. Es wurden die Alkali-

¹⁾ Ann. d. Chem. 219, 322.

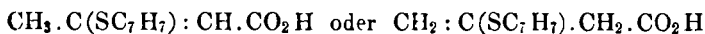
²⁾ Ann. d. Chem. 254, 222 und ebenda 259, 365; diese Berichte 29, 1653 [1896].

salze der beiden β -Chlorcrotonsäuren mit den Natriummercaptiden von Phenyl-, Benzyl- und Aethyl-Mercaptan in alkoholischer Lösung in Reaction gebracht; hierbei wurden, im Unterschiede zu dem Friedrich'schen Versuche mit Natriumäthylat, zwei Reihen wohl charakterisirter Abkömmlinge von Crotonsäure und Isocrotonsäure erhalten. Diese Reactionen treten ausserordentlich leicht bei Wasserbadtemperatur ein; Natriumbenzylmercaptid reagirt sogar schon bei Zimmer-temperatur mit den Natriumsalzen der beiden β -Chlorcrotonsäuren. Da die β -Chlorcrotonsäure durch ihre Beziehungen zur festen Crotonsäure bestimmt eine α, β -ungesättigte Säure ist, so müssen selbstverständlich auch die aus ihr mit Hülfe von Mercaptiden erhaltlichen β -Thioderivate α, β -ungesättigt sein; der β -Thiobenzylcrotonsäure muss also die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_7\text{H}_7) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zukommen.

In β -Stellung thioalkyilirte Crotonsäuren mussten auch erhalten werden durch Verseifung und gleichzeitige Abspaltung von 1 Mol. Mercaptan aus den vom Acetessigester sich ableitenden Mercaptolestern der allgemeinen Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SR})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Dies ist in der That auch der Fall. Hierbei erhält man aber nicht, wie man erwarten sollte, Derivate der Crotonsäure, sondern ausschliesslich solche der Isocrotonsäure! Erhitzt man z. B. den aus Acetessigester und Benzylmercaptan leicht erhaltlichen β -Dithiobenzylbuttersäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, in alkoholischer Lösung kurze Zeit mit zwei Aequivalenten Aetzkali, so wird ausschliesslich β -Thiobenzylisocrotonsäure erhalten, also diejenige Säure, welche auch aus dem Natriumsalz der β -Chlorisocrotonsäure mit Hülfe von Natriumbenzylmercaptid erhaltlich ist. Die Abspaltung von 1 Mol. Benzylmercaptan aus dem β -Thiobenzylbuttersäureester erfolgt sogar schon in der Kälte beim Stehenlassen des Esters mit 2 Aequivalenten alkoholischem Aetzkali; auch bei diesem Versuche wurde nur β -Thiobenzylisocrotonsäure erhalten; von der isomeren, erheblich höher schmelzenden Säure war keine Spur beigemischt. Die Abspaltung des Benzylmercaptans aus dem Mercaptol-ester kann auf zweierlei Weise, nach I oder II erfolgen:



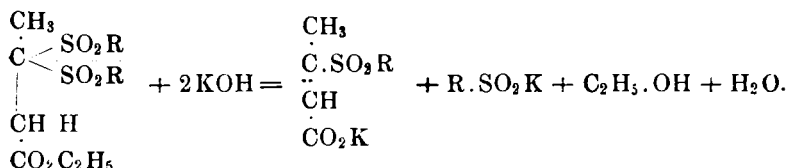
Je nachdem müsste also der entstehenden β -Thiobenzylisocrotonsäure die Formel:



zukommen. Im β -Dithiobenzylbuttersäureester, wie auch in den anderen untersuchten Mercaptoestern, ist die Methylengruppe des Acetessigesters, also das bewegliche Wasserstoffatom dieser Gruppe, noch unverändert vorhanden; es dürfte daher die Annahme, dass der für die Mercaptanbildung nötige Wasserstoff vom Methylen geliefert wird, kaum einem Zweifel unterliegen; dann aber muss die β -Thiobenzylisocrotonsäure ebenfalls eine α, β -ungesättigte Säure sein und ihr die Constitutionsformel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_7\text{H}_7) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zukommen. Ebenso verhält es sich mit der β -Thiophenylisocrotonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

In ganz ähnlicher Weise verlaufen die Verseifungsversuche mit den β -Disulfonestern der allgemeinen Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{R})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, welche aus den entsprechenden Mercaptoestern durch Oxydation leicht erhalten werden können; diese spalten mit Aetzkali ansserordentlich leicht 1 Mol. Sulfinsäure ab und liefern β -alkylsulfonirte Isocrotonsäuren, also dieselben Derivate, welche bei der Einwirkung von sulfinsaurem Natrium auf das Natriumsalz der β -Chlorisocrotonsäure gebildet werden.

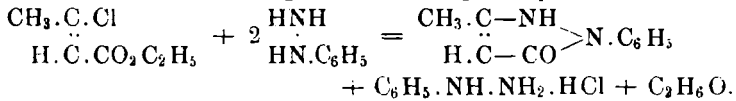
Auch bei dieser Reaction dürfte der Sulfonrest SO_2R den für die Bildung der Sulfinsäure nothwendigen Wasserstoff dem Methylen entnehmen, entsprechend der Gleichung:



Besonders aber die Thatsache, dass der β -Diäthylsulfonbuttersäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit alkoholischem Ammoniak 1 Mol. Aethylsulfinsäure abspaltet unter Bildung von β -Aethylsulfonisocrotonsäureäthylester, macht die Annahme sehr wahrscheinlich, dass die β -Aethylsulfonisocrotonsäure selbst die α, β -ungesättigte Säure $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ist.

Bei einer dritten Versuchsreihe habe ich Phenylhydrazin auf die Aethylester der beiden β -Chlorcrotonsäuren einwirken lassen und hierbei aus beiden Estern die nämlichen Reactionsproducte erhalten, nämlich 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon, Bis-phenylmethylpyrazolon und 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol neben salzsaurem Phenylhydrazin. Die Entstehung der verschiedenen, die Methylgruppe enthaltenden Pyrazolonderivate aus dem Ester der β -Chlorisocrotonsäure lässt sich nur dann ungewungen erklären, wenn man im Molekül dieser Säure schon prä-

formirt ein Methyl annimmt; dann findet diese Reaction, die schon bei 100° eintritt, in der folgenden Gleichung ihre plausible Erklärung:



Bis-phenylmethylpyrazolon und der rothgefärbte Azokörper entstehen secundär durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf das zuerst gebildete einfache »Knorr'sche Pyrazolon«.

Die Entstehung von Derivaten der Isocrotonsäure aus den Mercaptoestern, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SR})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, sowie aus den Disulfonestern der allgemeinen Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \text{R})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$ bei der Einwirkung von 2 Mol. verdünnt-alkoholischen Aetzkalis, ferner die Bildung verschiedener, die Methylgruppe haltender Pyrazolonderivate bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf β -Chlorisocrotonsäureäthylester sprechen durchaus zu Gunsten der Auffassung, dass β -Chlorisocrotonsäure und Isocrotonsäure $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren sind.

Fast um dieselbe Zeit haben Fr. Fichter¹⁾, W. Ssemenoff²⁾ und J. Wislicenus³⁾ eine flüchtige Säure der Zusammensetzung $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_2$ beschrieben, die sie mit Hülfe von β -Oxyglutarsäure (Fichter), bezw. von β -Bromglutarsäure (Ssemenoff und J. Wislicenus) erhalten hatten. Ssemenoff giebt an, dass die von ihm erhaltene, mit Wasserdämpfen übergehende, einbasische ungesättigte Säure nicht als die erwartete Vinylessigsäure identificirt werden konnte, dass sie in den Eigenschaften ihrer Calcium- und Baryum-Salze aber auch mit den bekannten Crotonsäuren nicht übereinstimme. Fichter hingegen hatte ursprünglich angenommen, dass seine Säure mit Isocrotonsäure identisch wäre. (»Toutes ses propriétés montrent qu'il est absolument identique à l'acide isocrotonique«.) Besonders durch Vergleichung der physikalischen Eigenschaften der in Frage kommenden Säuren sind Fr. Fichter und Sonneborn⁴⁾ zu der Ueberzeugung gekommen, dass die Fichter'sche Vinylessigsäure zwar sehr grosse Aehnlichkeit mit der Isocrotonsäure zeige, aber von ihr verschieden ist.

Schon seit längerer Zeit findet sich in der Literatur eine ebenfalls flüssige Säure der Zusammensetzung $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_2$ verzeichnet, welche von R. Fittig und Röder⁴⁾ sowie von W. Perkin⁵⁾ aus einer zwei-

1) Arch. sc. phys. nat. Genève [4] 6, 402 (October 1898) und Fr. Fichter und Krafft, diese Berichte 32, 2799 [1899].

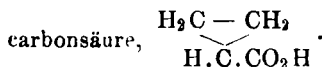
2) Journ. russ. physik.-chem. Ges. 31, 386 (12. November 1898).

3) Diese Berichte 32, 2047 (10. Juli 1899). 4) Diese Berichte 35, 938 [1902].

4) Diese Berichte 16, 372, 2593 [1883]; Ann. d. Chem. 227, 1 [1885].

5) Diese Berichte 17, 54 und ebenda 18, 1739, sowie Journ. Chem. Soc. 47, S15.

basischen Säure, von Fittig Vinaconsäure genannt, durch Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure erhalten wurde. Der Diäthylester der Vinaconsäure entsteht bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureester. Fittig hat der aus der Vinaconsäure erhaltlichen einbasischen Säure die Formel $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ gegeben, die also mit der Fichter'schen Vynlessigsäure identisch sein müsste. Nach W. Perkin ist Vinaconsäure 1.1-Trimethylendicarbonsäure und die von ihr derivirende einbasische Säure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ Trimethylenmonocarbonsäure,



Isocrotonsäure, Vynlessigsäure und die Fittig-Perkin'sche Säure sind farblose, ähnlich riechende Flüssigkeiten von nahezu dem gleichen Siedepunkt; erschwerend für die vergleichende Untersuchung der freien Säuren ist der Umstand, dass Isocrotonsäure und Vynlessigsäure beim Erhitzen für sich oder mit Säuren oder Alkalien in feste Crotonsäure umgelagert werden. Durch Vergleich von Salzen, besonders der Calciumsalze, und Bestimmung der physikalischen Constanten haben die genannten Autoren versucht, den Nachweis zu führen, ob die in Frage kommenden Säuren identisch sind oder nicht.

Drei Reactionen sind es, mit Hülfe deren ich schon vor längerer Zeit dasselbe Ziel zu erreichen versucht habe: 1. Darstellung und Vergleich der Anilide der Säuren. Ich habe schon früher darauf hingewiesen, dass sich die Anilide zum Vergleiche von isomeren, zumal flüssigen Säuren häufig besser eignen als andere Derivate: erstens weil sie ohne Anwendung von Wärme aus den freien Säuren erhältlich sind, also eine Umlagerung der labilen in die stabile Modification einer Säure hierbei wenig wahrscheinlich ist; ferner weil sie ausnahmslos gut krystallisiren und scharf schmelzen; endlich weil die Bestimmung ihres Molekulargewichtes in einem Lösungsmittel mit grösserer Genauigkeit ausgeführt werden kann, als dies bei den freien Säuren selbst, der Ionisation wegen, der Fall ist.

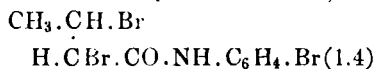
2. Wurden die bromhaltigen, ebenfalls schön krystallisirenden Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Brom auf die Chloroformlösung der Anilide erhalten werden, vergleichend untersucht.

3. Wurden die freien Säuren und deren Anilide mit Anilin auf $160-180^\circ$ erhitzt. Wie W. Autenrieth und C. Pretzell¹⁾ vor einiger Zeit angegeben haben, bilden einbasische ungesättigte Säuren unter diesen Bedingungen nicht entsprechende Anilide, sondern dadurch, dass 1 Mol. Anilin unter Aufhebung der doppelten Kohlenstoffbindung angelagert wird, die gesättigten Anilinofettsäureanilide; es scheint die Gesetzmässigkeit zu bestehen, dass der Anilinrest an das β -ständige Kohlenstoffatom angelagert wird.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1262 [1903].

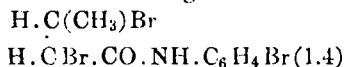
Diese Untersuchungen haben bestimmt ergeben, dass Isocrotonsäure, die nach dem Verfahren von J. Wislicenus¹⁾ von Crotonsäure befreit ist, die Fichter'sche Vinylessigsäure und die Fittig-Perkin'sche Säure drei einheitlich zusammengesetzte, aber unter sich verschiedene Säuren sind; jede von diesen drei Säuren giebt ein gut krystallisirendes, scharf schmelzendes Anilid. Im Unterschiede zu den freien Säuren lagern sich die Anilide der Isocrotonsäure und der Vinylessigsäure nicht so leicht in Crotonsäureanilid um; geht man bei der Darstellung dieser Anilide von den ganz reinen Säuren aus, so erhält man sowohl aus der Isocrotonsäure, als auch aus der Vinylessigsäure Anilide, die absolut frei von Crotonsäureanilid sind.

Die Versuche mit Brom haben ergeben, dass Crotonsäureanilid, Vinylessigsäureanilid und Methacrylsäureanilid in Chloroformlösung mit der berechneten Menge Brom einfache Dibromadditionsproducte liefern, die selbstverständlich unter sich verschieden sind. Isocrotonsäureanilid giebt bei dieser Reaction unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff ein Tribromderivat, auch wenn man bei -10^0 arbeitet und einen Ueberschuss von Brom sorgfältig vermeidet; ein Teil des Anilids bleibt unter diesen Umständen unverändert, während der übrige Theil in das »Tribromid« übergeführt wird. Die hydrolytische Spaltung dieser Verbindung mit Salzsäure im geschlossenen Rohr lieferte als Spaltungsproducte: Bromwasserstoff, *p*-Bromanilin und α -Bromcrotonsäure. Hiernach ist das aus Isocrotonsäureanilid und Brom entstandene Derivat als Iso- $\alpha\beta$ -dibrombuttersäure-*p*-bromanilid,



zu bezeichnen.

Auch das Crotonsäureaniliddibromid lässt sich zu einem *p*-Bromanilid bromiren, wenn man seine Lösung in Chloroform mit der berechneten Menge Brom zusammenbringt. Dieses Derivat ist nicht identisch mit dem aus Isocrotonsäureanilid und Brom erhaltenen *p*-Bromanilid; nach seiner Entstehungsweise muss ihm die Constitution:



zukommen; es ist demnach $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure-*p*-bromanilid.

Das Anilid der Fittig-Perkin'schen Säure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ reagirt in Chloroformlösung ebenfalls mit Brom; unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff entsteht ein Monobromid, nämlich das schön krystallisirende *p*-Bromanilid, wie dessen Spaltung mit Salzsäure bestimmt ergeben hat, wobei neben einer bromfreien Säure, wahrscheinlich $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, *p*-Bromanilin erhalten wurde.

¹⁾ Vierteljahrsh. d. math. Ges. Zürich, 41. Jahrgang, II, 270.

Die Versuche mit Anilin haben zu folgenden Ergebnissen geführt: Crotonsäure, Isocrotonsäure und die Fichter'sche Vinylessigsäure, sowie deren Anilide geben beim Erhitzen mit Anilin ein und dasselbe β -Anilinobuttersäureanilid, $\text{CH}_3\text{.CH(NH.C}_6\text{H}_5\text{).CH}_2\text{.CO.NH.C}_6\text{H}_5$, das aus dem Reactionsproducte mit Hülfe seines in Salzsäure schwer löslichen, schön krystallisirenden salzsauren Salzes verhältnissmässig leicht isolirt werden kann. Methacrylsäure und ihr Anilid geben hierbei ein von jenem verschiedenes β -Anilinoisobuttersäureanilid. Die Fittig-Perkin'sche Säure liefert auch bei längerem Erhitzen mit einem grossen Ueberschusse von Anilin ihr entsprechendes Anilid und dieses selbst, in gleicher Weise mehrere Stunden mit Anilin zum Sieden erhitzt, bleibt unverändert.

Aus diesen neuen Thatsachen, in Verbindung mit früher von mir gefundenen, können folgende Schlüsse gezogen werden:

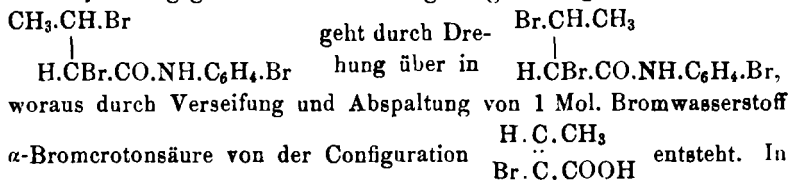
1. Die fünf Säuren der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$, welche nach unserer Theorie existiren müssen, sind als einheitliche chemische Individuen bekannt. Vier von diesen Säuren enthalten eine Aethylenbindung, denn die aus ihnen erhältlichen Anilide addiren zwei Atome Brom wie auch ein Molekül Anilin unter Bildung gesättigter Verbindungen. Die Fittig-Perkin'sche Säure verhält sich hingegen wie eine gesättigte Säure, indem ihr Anilid ein Monobromsubstitutionsproduct liefert, und ferner Anilin an jenes nicht addirt wird. Diese Thatsachen lassen sich nur unter Zugrundelegung der von W. Perkin

aufgestellten Formel
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H.C.CO}_2\text{H} \end{array}$$
 ungezwungen erklären; die Säure ist demnach als Trimethylenmonocarbonsäure zu bezeichnen.

2. β -Chlorcrotonsäure und β -Chlorisocrotonsäure sind $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren, also structuridentisch; dasselbe bezieht sich auf Crotonsäure und Isocrotonsäure. Zu Gunsten der Annahme, dass Isocrotonsäure und β -Chlorisocrotonsäure $\alpha\beta$ -ungesättigt sind, sprechen folgende Thatsachen: Die Mercaptolester des Acetessigesters der allgemeinen Formel $\text{CH}_3\text{.C(SR)}_2\text{.CH}_2\text{.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und die Disulfonester der Formel $\text{CH}_3\text{.C(SO}_2\text{R)}_2\text{.CH}_2\text{.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, geben mit Alkalien, Letztere auch mit Ammoniak, ausschliesslich Derivate der Isocrotonsäure, ferner bildet β -Chlorisocrotonsäureäthylester mit Phenylhydrazin Methylphenylpyrazolon und andere, die Methylgruppe enthaltende Pyrazolonderivate.

Auch die Thatsache, dass das aus Isocrotonsäureanilid und Brom erhältliche Tribromid bei der hydrolytischen Spaltung mit Salzsäure ausschliesslich die α -Bromcrotonsäure (scharfer Schmelzpunkt $106 - 107^\circ$) lieferte, lässt sich nur unter Zugrundelegung der von J. Wislicenus für die Isocrotonsäure aufgestellten Raumformel (II) (S. 2534) ungezwungen erklären.

Nach erfolgter Anlagerung von Brom an das Isocrotonsäureanilid und erfolgter Substitution im Anilinrest wird durch Drehung des einen Systems gegen das andere die begünstigte Configuration entstehen:



entsteht. In dieser Bromcrotonsäure vom Schmp. 106—107° muss aber das Bromatom in der α -Stellung sich befinden, da sie ja auch aus α, α -Dibrombuttersäure durch Kochen mit Wasser erhältlich ist. Hierdurch ist aber festgelegt, dass Isocrotonsäureanilid das Derivat einer α, β -ungesättigten Säure ist.

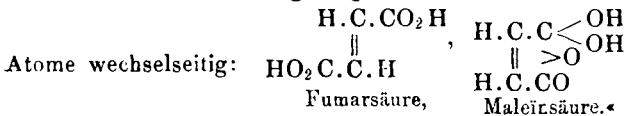
Der Uebersichtlichkeit halber lasse ich die folgende Tabelle folgen:

Crotonsäure.	Isocrotonsäure.	Vinyl-essigsäure.	Methacrylsäure.	Trimethylencarbonsäure.
Anilide dieser Säuren.				
$\text{H}.\text{C}.\text{CH}_3$ $\text{H}.\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3.\text{C}.\text{H}$ $\text{H}.\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$	CH_2 CH CH_2 $\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$	CH_3 $\text{C}.\text{CH}_3$ $\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{H}_2\text{C} \cdots \text{CH}_2$ $\text{H}.\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$
Schmp. 118°.	Schmp. 102°.	Schmp. 58°.	Schmp. 87°.	Schmp. 110°.
Verhalten dieser Anilide gegen Brom (2 Atm.), in Chloroform gelöst.				
Addition: Br $\text{H}.\text{C}.\text{CH}_3$ $\text{H}.\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$	Addition und Substitution zu Br $\text{CH}_3.\text{C}.\text{H}$ $\text{H}.\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.$ $\text{Br} \text{ C}_6\text{H}_4\text{Br} (1.4)$	Addition: CH_2Br CHBr CH_2 $\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$	Addition: CH_2Br $\text{CBr}.\text{CH}_3$ $\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$	Substitution: $\text{H}_2\text{C} \cdots \text{CH}_2$ $\text{H}.\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ (1.4)
Schmp. 160°.		Schmp. 101°.	Schmp. 128°.	Schmp. 189°.
Giebt mit mehr Brom				
Br $\text{H}.\text{C}.\text{CH}_3$ $\text{H}.\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{Br}$ Br Schmp. 154°.	Br $\text{CH}_3.\text{C}.\text{H}$ $\text{H}.\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.$ $\text{Br} \text{ C}_6\text{H}_4\text{Br} (1.4)$ Schmp. 146°.			

Verhalten der freien Säuren und deren Anilide beim Erhitzen mit Anilin.

Bildung von β -Anilinobuttersäureanilid	$\text{CH}_2.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CH}.\text{CH}_3$ $\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$ Schmp. 93°.	$\text{H}_2\text{C} \cdots \text{CH}_2$ $\text{H}.\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$ Schmp. 110°.
---	--	---

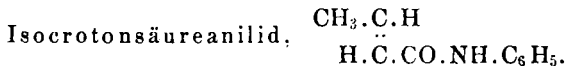
Ich glaube nicht zu weit zu gehen, wenn ich behaupte, dass die Existenz von fünf isomeren Säuren der Formel $C_4H_6O_2$, von welchen zwei dieselbe Structurformel gegeben werden muss, eine Hauptstütze der Hypothese von der »Aethylenstereoisomerie« bildet; denn bis jetzt sind nur wenige derartig isomere Substanzen bekannt geworden, bei welchen eine Structurisomerie völlig ausgeschlossen ist. Dies ist schon aus dem Grunde manchmal nicht der Fall, weil häufig nicht alle, nach der Theorie möglichen isomeren Verbindungen, Structur- und Raum-Isomere, die sich von einer gegebenen Summenformel ableiten lassen, dargestellt sind. Selbst für Fumar- und Malein-Säure ist die Annahme einer Structurisomerie von vornherein nicht von der Hand zu weisen. R. Anschütz schreibt in seiner »Organischen Chemie« über die Isomerie dieser beiden Säuren: »Vielleicht bedingen sich sogar die stereochemische verschiedene Anordnung und die verschiedene structurchemische Lagerung der in beiden Säuren enthaltenen



Aehnlich verhält es sich mit der Isomerie der Cumar- und Cumarin-Säure, bezw. der 3-Nitrocumar- und 3-Nitrocumarin-Säure, für welche Säuren, wegen des ganz verschiedenen Verhaltens ihrer Dimethylester gegen Sodalösung, wohl viele Chemiker eine Structurisomerie annehmen. Würde bei gleichartigen Bindungsverhältnissen der Unterschied der beiden isomeren Dimethylester in der räumlichen Lagerung beruhen, so wäre das verschiedene Verhalten derselben gegen Sodalösung weder voraus- noch einzusehen, während es bei der Auffassung des *o*-Nitrocumarinsäureesters als eine Art »Kohlensäureester« als selbstverständlich erscheint¹⁾.

Experimenteller Theil.

In Gemeinschaft mit Carl Pretzell.



Die Anilide der fünf isomeren Säuren $C_4H_6O_2$ haben wir, ohne Anwendung von Wärme, nach dem folgenden Verfahren dargestellt, das für die Isocrotonsäure ausführlicher beschrieben sein möge. In reine, nach J. Wislicenus (l. c.) von fester Crotonsäure befreite Isocrotonsäure (7.6 g), welche bei einem Drucke von 12—14 mm zwischen 70—72° überdestillirt, wird in einem mit Chlorcalciumrobr

¹⁾ Vergl. R. Anschütz, Ann. d. Chem. 254, 181.

verseheneu trocknen K6lbchen fein zerriebenes Phosphorpentachlorid (21 g) allm6hlich eingetragen; um eine zu starke Erw6rmung zu vermeiden, wird das K6lbchen in Eis gestellt. Unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoff tritt hierbei lebhaftere Reaction ein. Das erhaltene fl6ssige Gemisch aus Isocrotons6urechlorid und Phosphoroxychlorid wird in kleinen Mengen zu einer Mischung von Anilin, von dem die 3—4-fache Menge der Theorie genommen werden muss, und 10-procentiger Natronlauge gebracht. Nach jedesmaligem Zusatz des S6urechloridgemisches muss erst t6chtig umgesch6ttelt, dann die Reaction bestimmt werden; ist diese eine saure geworden, so muss noch Natronlauge zugef6gt werden. Sollte sich das Reactionsgemisch zu sehr erw6rmen, so muss es vor erneutem Zusatz von Chloridgemenge gut gek6hlt werden. Die stark alkalisch reagierende Fl6ssigkeit wird wiederholt mit Aether ausgezogen und der nach dem Abdestilliren der Aetherl6sung bleibende R6ckstand zur Beseitigung des 6bersch6ssigen Anilins mit verd6nnter Salzs6ure gut durchsch6ttelt, wobei das Anilid besonders beim Stehenlassen in Eis, nach einiger Zeit als eine kr6mliche Masse sich ausscheidet; diese wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und in kaltem Alkohol gel6st; dann f6gt man Wasser bis zur bleibenden schwachen Tr6bung hinzu und l6sst in Eis stehen. Auf diese Weise erh6lt man die Anilide sch6n krystallisirt und von tadelloser Reinheit. Die Ausbeute ist meist eine recht befriedigende. Aus 2 g reiner Isocrotons6ure erhielten wir ein Mal 2.2 g Anilid und bei einem entsprechenden Versuche mit 5 g fester Crotons6ure 6.3 g Crotons6ureanilid. Ist die alkoholische L6sung des Anilids stark gef6rbt, so wird sie vor dem Zusatz von Wasser erst mit Blutkohle m6glichst entf6rbt.

Isocrotons6ureanilid zeigt schon nach der ersten Krystallisation den richtigen, scharfen Schmp. 102° , der sich auch bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht mehr 6ndert. Dies ist aber nur der Fall, wenn man von der ganz reinen, nach dem Wislicenus'schen Verfahren dargestellten Isocrotons6ure ausgeht. Der von Autenrieth und P. Spiess¹⁾ f6r das Isocrotons6ureanilid angegebene Schmelzpunkt ist unrichtig und daher zu streichen, da dieselben seiner Zeit ihre Versuche mit einer crotons6urehaltigen Isocrotons6ure angestellt haben.

Isocrotons6ureanilid krystallisirt in langen Prismen, die in kaltem Wasser nur wenig, in heissem Wasser reichlicher und in Alkohol, Aether und Chloroform leicht l6slich sind. Das nach dem Schmelzen wieder erstarrte Anilid zeigt den oben angegebenen Schmelzpunkt, auch wenn es l6ngere Zeit auf 120 — 130° erhitzt wird.

¹⁾ Diese Berichte 34, 189 [1901].

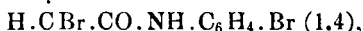
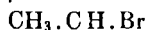
0.2245 g Sbst.: 0.614 g CO₂, 0.149 g H₂O. — 0.26 g Sbst., 22 g Alkohol, 0.08° Siedepunkterhöhung.

C₁₀H₁₁ON. Ber. C 74.53, H 6.83; Mol.-Gew. 161.

Gef. » 74.38, » 6.94; » • 168.

Nebenproduct bei der Darstellung der Anilide. — Dianilinophosphorsäure. Aus der wässrig-alkalischen Flüssigkeit, die nach dem Ausschütteln des Anilids und überschüssigen Anilins bleibt, lässt sich durch Uebersättigen mit Salzsäure Dianilinophosphorsäure OP(NH.C₆H₅)₂OH als weisser, krystallinischer Niederschlag zur Abscheidung bringen. Diese Säure bildet sich stets, wie W. Autenrieth und P. Rudolph¹⁾ seiner Zeit gezeigt haben, wenn ein Gemisch aus Anilin und 10-procentiger Natronlauge mit Phosphoroxychlorid unter guter Kühlung geschüttelt wird. Die Dianilinophosphorsäure zeigt das interessante Verhalten, dass sie aus der kalt bereiteten, gesättigt-wässrigen Lösung durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefel-Säure in seidenglänzenden Nadelchen und Blättchen gefällt wird. Dieses Verhalten dürfte auf der Zurückdrängung der Ionisation der ziemlich starken einbasischen Dianilinophosphorsäure durch Hinzufügen der Mineralsäure zu ihrer gesättigten Lösung bedingt sein. Die schwächere Essigsäure bewirkt keine Ausfällung der Dianilinophosphorsäure aus ihrer wässrigen Lösung.

Iso- α , β -Dibrombuttersäure-*p*-bromanilid,



wird immer erhalten, wenn man Brom in Chloroformlösung auf Isocrotonsäureanilid einwirken lässt, und zwar gleichgültig, ob die Reaction bei Zimmertemperatur oder bei -10° ausgeführt wird, und ob das Brom in berechneter Menge (2 At.) oder im Ueberschusse angewandt wird. Zu seiner Darstellung werden 1.6 g Isocrotonsäureanilid (1 Mol.) in etwa 10 ccm trockenem Chloroform gelöst und 3.2 g Brom (4 At.), die in der 10-fachen Menge Chloroform gelöst sind, allmählich zugefügt. Fast sofort beginnt eine Entwicklung von Bromwasserstoff, die mit der Zeit zunimmt. Nachdem das Gemisch fast entfärbt ist, was nach 2 oder 3 Stunden der Fall ist, wird das Chloroform abdestillirt und der Rückstand aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Hierbei erhält man glänzende, weisse Prismen, die scharf bei 146° schmelzen.

0.1585 g Sbst.: 0.223 g AgBr.

C₁₀H₁₀ONBr₃. Ber. Br 60.00. Gef. Br 59.81.

In Wasser ist das *p*-Bromanilid fast unlöslich, während es von den organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht gelöst wird. Um die Constitution zu bestimmen, erhitzte man es mit rauchender Salzsäure

¹⁾ Diese Berichte 33, 2099 [1900].

6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120—130°; der braun gefärbte Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgezogen; dieser liess beim Eindunsten eine wenig gefärbte, allmählich fest werdende Säure zurück, die beim wiederholten Umkrystallisiren aus wenig Wasser, unter Zuhülfenahme von Thierkohle in langen, farblosen, bei 106.5° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Hierdurch und durch das Ergebniss der Analyse gab sich die Säure als α -Bromcrotonsäure, $C_4H_5BrO_2$, zu erkennen, deren Schmelzpunkt zu 106° angegeben ist.

0.18 g Sbst.: 0.2144 g AgBr.

$C_4H_5BrO_2$. Ber. Br 48.5. Gef. Br 48.2.

Die beim Ausschütteln mit Aether gebliebene, wässrige, sauer reagirende Flüssigkeit wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht und wiederum mit Aether ausgezogen; dieser Aetherauszug lieferte einen dicken, bräunlich gefärbten Verdunstungsrückstand, der beim Umrühren vollständig krystallinisch erstarrte und der somit frei von Anilin war; beim Umkrystallisiren aus Wasser wurden weisse Blättchen erhalten, die den in der Literatur für *p*-Bromanilin angegebenen Schmelzpunkt von 64—66° zeigten. Eine Brombestimmung dieser Krystalle bestätigte weiter, dass in der That *p*-Bromanilin vorgelegen hat.

0.362 g Sbst.: 0.398 g AgBr.

C_6H_5BrN . Ber. Br 46.5. Gef. Br 44.8.

In der nach dem Ausschütteln des *p*-Bromanilins gebliebenen wässrigen Flüssigkeit konnte reichlich Bromwasserstoff nachgewiesen werden. Durch diesen Spaltungsversuch mit Salzsäure ist die Constitution des aus Isocrotonsäureanilid und Brom entstandenen »Tribromides« als Iso- $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure-*p*-bromanilids gegeben. β -Bromcrotonsäure (Schmp. 94.5—95°) konnte unter den Spaltungsproducten des »Tribromides« nicht nachgewiesen werden.

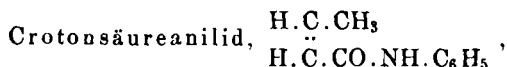
Benzoyl-*p*-bromanilid, $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.Br$ (1.4).

Da das Umkrystallisiren des *p*-Bromanilins mit erheblichen Verlusten verbunden ist, habe ich bei den ausgeführten Spaltungsversuchen der Bromanilide die Entstehung dieser Base wiederholt in der Weise nachgewiesen, dass ich sie in ihr gut krystallisirendes Benzoylderivat übergeführt habe. Dieses bildet sich ausserordentlich leicht und in quantitativer Ausbeute, wenn fein zerriebenes *p*-Bromanilin erst mit Wasser angerührt, dann mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt wird. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 202° schmelzenden, dünnen, sechsseitigen Tafeln. Auch das noch ganz rohe, meist stark gefärbte *p*-Bromanilin, wie es bei den Spaltungsversuchen erhalten wurde, lieferte ein Benzoylderivat, das schon nach dem ersten Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt zeigte.

0.228 g Sbst.: 0.1536 g AgBr.

$C_{13}H_{10}BrON$. Ber. Br 28.98. Gef. Br 28.67.

Benzoyl-*p*-bromanilid ist in Wasser, auch siedendem, fast unlöslich, in kaltem Alkohol und Aether nur wenig löslich, während es von Chloroform etwas reichlicher und besonders leicht von Aceton gelöst wird.

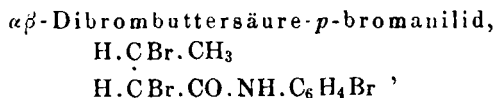


ist schon von W. Autenrieth und P. Spiess (l. c.) beschrieben worden. Wir haben es von Neuem in grösseren Mengen dargestellt und durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol in grossen, glänzenden Prismen vom Schmp. 118° erhalten, der nun auch bei weiteren Krystallisationsversuchen unverändert blieb. Bestimmung des Mol.-Gew. der Krystalle vom Schmp. 118° .

0.324 g Sbst., 20 g Alkohol, 0.11° Siedepunktserhöhung.

$C_{10}H_{11}ON$. Ber. Mol.-Gew. 161. Gef. Mol.-Gew. 167.

Auch die Angaben der genannten Autoren über das bei $159-160^\circ$ schmelzende $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäureanilid, $CH_3.CHBr.CHBr.CO.NH.C_6H_5$, haben wir bestätigen können. Bringt man zu der Chloroformlösung des Crotonsäureanilids die berechnete Menge Brom (2 Atome), ebenfalls in Chloroform gelöst, so tritt im Unterschiede zu dem gleichen Versuche mit Isocrotonsäureanilid Bromwasserstoff entweder überhaupt nicht auf, oder er entwickelt sich höchstens in Spuren.



wird erhalten: 1. durch Einwirkung von 2 Atomen Brom auf $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäureanilid und 2. direct aus Crotonsäureanilid bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom (4 Atome). Beide Versuche wurden in Chloroformlösung ausgeführt; das Gemisch lässt man solange stehen, bis nahezu Entfärbung eingetreten ist. Aus Alkohol wird diese Verbindung in glänzenden Blättchen erhalten, die bei $154-155^\circ$ schmelzen. Es ist nicht identisch mit dem aus Isocrotonsäureanilid und Brom erhaltenen *p*-Bromanilid, denn dieses schmilzt schon bei 146° , und ein Gemenge der beiden isomeren Substanzen zeigt einen ungenauen, viel niedrigeren Schmelzpunkt.

Bei der hydrolytischen Spaltung mit Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 130° wurden *p*-Bromanilin, Bromwasserstoff und eine Bromcrotonsäure erhalten, die wahrscheinlich mit der in der Literatur als β -Bromcrotonsäure bezeichneten Säure identisch ist.

Während aber für diese der Schmelzpunkt zu 94.5 bis 95° angegeben ist, schmilzt die von uns dargestellte Säure bei 97°; sonst stimmt sie in den Eigenschaften mit der β -Bromcrotonsäure überein, krystallisiert wie diese aus Ligroin in langen Nadeln und aus Wasser in Blättchen. Analyse des $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure-*p*-bromanilids:

0.102 g Sbst.: 0.141 g AgBr.

$C_{10}H_{10}Br_2ON$. Ber. Br 60.00. Gef. Br 59.13.

Analyse des durch Hydrolyse erhaltenen *p*-Bromanilins (Schmelzpunkt 65°):

0.2566 g Sbst.: 0.2794 g AgBr.

Ber. Br 46.51. Gef. Br 46.33.

Vinylessigsäureanilid, $CH_2:CH.CH_2.CO.NH.C_6H_5$.

Die Vinylessigsäure haben wir nach den genauen Angaben einer gütigen Privatmittheilung des Hrn. Prof. Dr. Fichter durch Destillation der β -Oxyglutarsäure dargestellt; diese zerfällt hierbei in Kohlensäure, Wasser und Vinylessigsäure. In geringer Menge entsteht Glutaconsäure als Nebenproduct. Um eine ganz reine Säure zu erhalten, destillirten wir sie schliesslich im Vacuum, wobei unter einem Druck von 12 bis 14 mm die Vinylessigsäure zwischen 70° und 72° überging. Die Ausbeute an Säure ist zwar stets gering gewesen: doch erhält man hierbei eine ganz reine, von fester Crotonsäure freie Vinylessigsäure, wenn man die von Hrn. Prof. Fichter gegebene Vorschrift genau befolgt.

Das Anilid dieser Säure haben wir nach dem von uns ausgearbeiteten Verfahren dargestellt und es durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 58° erhalten; der Schmelzpunkt des Anilids bleibt auch bei wiederholtem Umkrystallisiren constant. Vinylessigsäureanilid schmilzt also erheblich niedriger als das bei 102° schmelzende Isocrotonsäureanilid. In kaltem Wasser ist das Anilid nur wenig löslich; es wird aber von heissem Wasser ziemlich reichlich, von Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform leicht gelöst.

0.14 g Sbst.: 0.381 g CO_2 , 0.095 g H_2O . — 0.184 g Sbst., 20.9 g Alkohol, 0.06° Siedepunkterhöhung.

$C_{10}H_{11}ON$. Ber. C 74.53, H 6.83; Mol.-Gew. 161.

Gef. » 74.21, » 7.53; » 168.

$\beta\gamma$ -Dibrombuttersäureanilid.

Vinylessigsäureaniliddibromid,

$CH_2Br.CHBr.CH_2.CO.NH.C_6H_5$.

Vinylessigsäureanilid verbindet sich in Chloroformlösung leicht additionell mit 2 Atomen Brom. Lässt man die Bromchloroform-

lösung tropfenweise zu der Chloroformlösung des Vinylessigsäureanilids fließen, so kann man beobachten, wie jeder einfallende Tropfen fast augenblicklich entfärbt wird. Das erhaltene, fast farblos gewordene Chloroformgemisch wurde im Vacuumexsiccator eingedunstet, das dicke Oel, das zurückblieb, mit kaltem Wasser geschüttelt und die hierdurch fest gewordene Masse in wenig kaltem Alkohol gelöst; dann wurde zu dieser Lösung Wasser bis zur bleibenden Trübung zugefügt, aus der dann feine Nadelchen auskrystallisirten, deren Analyse für ein Vinylessigsäureaniliddibromid gut stimmende Werthe lieferte.

0.1775 g Sbst.: 0.2095 g AgBr. — 0.136 g Sbst.: 5.4 ccm N (17°, 735 mm).

$C_{10}H_{11}Br_2ON$. Ber. Br 49.84, N 4.36.

Gef. » 50.21, » 4.44.

Vinylessigsäureaniliddibromid schmilzt bei 101°, ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Die Bildung eines Tribromides konnte bei der Einwirkung von Brom auf Vinylessigsäureanilid nicht nachgewiesen werden.

Methacrylsäureanilid, $CH_2:C(CH_3).CO.NH.C_6H_5$, haben wir schon früher in unserer vorläufigen Mittheilung beschrieben. Der Schmelzpunkt (87°) dieses aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirenden Anilids bleibt auch bei mehrmaligem Umkrystallisiren unverändert.

$\alpha\beta$ -Dibromisobuttersäureanilid.

Methacrylsäureaniliddibromid,

$CH_2Br.CBr(CH_3).CO.NH.C_6H_5$.

Methacrylsäureanilid addirt in Chloroformlösung schon in der Kälte leicht zwei Atomen Brom; eine Entwicklung von Bromwasserstoff findet hierbei nicht statt. Jeder einfallende Tropfen der Brom-Chloroformlösung wird von der Lösung des Methacrylsäureanilids in Chloroform fast sofort entfärbt.

Aus Alkohol krystallisirt das Methacrylsäureaniliddibromid in feinen, bei 128° schmelzenden Nadeln.

0.127 g Sbst.: 0.15 g AgBr.

$C_{10}H_{11}Br_2ON$. Ber. Br 49.84. Gef. Br 49.60.

Trimethylencarbonsäureanilid, $\begin{array}{c} H_2C \cdots CH_2 \\ \diagdown \quad / \\ H.C.CO.NH.C_6H_5 \end{array}$

Trimethylen-Di- und Mono-Carbonsäure haben wir nach der von Fittig und Röder (l. c.) gegebenen Vorschrift dargestellt. Als über-

flüssig hat sich die Reinigung der Dicarbonsäure über das Baryumsalz erwiesen. Zur Beseitigung des stets beigemengten Butyrolactons aus dem erst erhaltenen Destillate, das zwischen 175—205° überging, wurde dieses erst mit überschüssiger Sodalösung versetzt, dann mit Aether ausgeschüttelt. Die, freilich mit geringer Ausbeute, von uns erhaltenen Trimethylencarbonsäure destillierte zwischen 180—182° vollständig über, hatte also den von Fittig und Röder für diese Säure angegebenen Siedepunkt.

Trimethylencarbonsäure reagirt äusserst lebhaft mit Phosphor-pentachlorid, sodass dieses, und zwar unter guter Eiskühlung, immer nur in kleinen Mengen zur Säure zugesetzt werden kann. Das Chlorid der Trimethylencarbonsäure wurde nicht in reinem Zustande isolirt, sondern, noch mit Phosphoroxychlorid gemengt, nach dem angegebenen Verfahren direct in das Anilid verwandelt, das hierbei in guter Ausbeute erhalten wird. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol erhält man das Trimethylencarbonsäureanilid in glänzenden, weissen Blättchen, die scharf bei 110—111° schmelzen.

0.1314 g Sbst.: 0.3612 g CO₂, 0.0926 g H₂O. — 0.1952 g Sbst.: 15.7 ccm N (25°, 744 mm). — 0.2174 g Sbst., 13 g Alkohol, 0.115° Siedepunkterhöhung. — 0.257 g Sbst., 13.3 g Alkohol, 0.14° Siedepunkterhöhung.

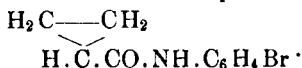
C₁₀H₁₁O₂N. Ber. C 74.53, H 6.83, N 8.70: Mol.-Gew. 101.

Gef. » 74.96, » 7.40, » 8.83; » 167, 158.

Dieses Anilid ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, in siedendem Wasser, sowie in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform ist es leicht löslich. Es zeichnet sich durch ein grosses Krystallisationsvermögen aus.

Auf einem zweiten Wege wurde Trimethylencarbonsäureanilid erhalten, als Trimethylenmonocarbonsäure mit einem Ueberschusse von Anilin mehrere Stunden auf 170—180° erhitzt wurde. Beim Verrühren des dunkel gefärbten Reaktionsgemisches mit verdünnter Salzsäure blieb das Anilid zurück, dass schliesslich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurde. Die Ausbeute an Anilid war bei diesem Versuche quantitativ.

Trimethylencarbonsäure-*p*-bromanilid,



Trimethylencarbonsäureanilid lässt sich leicht bromiren, wenn man seine Lösung in Chloroform (1.4 g), mit der berechneten Menge Brom (1.6 g), ebenfalls in Chloroform gelöst, mischt und das Gemisch 1—2 Tage stehen lässt; unter Freiwerden von Bromwasserstoff entfärbt

sich dasselbe allmählich. Der beim Verdunsten der Chloroformlösung bleibende Rückstand wird erst mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Hierbei erhält man die neue Substanz in glänzenden Prismen, die bei 189—190° schmelzen. Die Analyse derselben zeigte, dass bei der Bromirung des Trimethylen-carbonsäureanilids ein Monobromsubstitutionsderivat entstanden war.

0.1168 g Sbst.: 0.0916 g AgBr. — 0.3446 g Sbst., 17 g Alkohol, 0.100° Siedepunktserhöhung.

$C_{10}H_{10}BrON$. Ber. Br 33.34; Mol.-Gew. 240.

Gef. » 33.37; » 250.

Das *p*-Bromanilid der Trimethylenmonocarbonsäure ist in Wasser fast unlöslich, in den organischen Lösungsmitteln aber leicht löslich. Seine Constitution wurde durch hydrolytische Spaltung ermittelt; beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120° wurden *p*-Bromanilin und eine bromfreie Säure, sehr wahrscheinlich Trimethylen-carbonsäure, erhalten. Die Hydrolyse des Bromderivates hat also bestimmt ergeben, dass bei der Bromirung des Trimethylen-carbonsäureanilids das Brom ausschliesslich in den Benzol- und nicht in den Trimethylen-Ring eingetreten ist.

Versuche zwischen Anilin und den Säuren $C_4H_6O_2$, sowie ihren Aniliden.

In unserer vorläufigen, öfters erwähnten Abhandlung haben wir bereits einige hierher gehörige Versuche mit Crotonsäure und Methacrylsäure beschrieben. Wir haben diese Versuche wiederholt, hierbei die früher gemachten Angaben bestätigen können und dieselben durch Versuche mit Isocrotonsäure, Vinylessigsäure und Trimethylen-carbonsäure vervollständigt. Es wurde in der Weise gearbeitet, dass die freie Säure oder ihr Anilid mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin in einem mit Steigrohr verbundenen Kölbchen im Oelbade 3—6 Stunden auf 160—180° erhitzt wurde. Das Reactionsproduct wurde in wenig heisser, mässig verdünnter Salzsäure gelöst, die meist stark dunkel gefärbte Lösung mit Thierkohle entfärbt, dann krystallisiren lassen. Beim Erkalten scheidet sich dann das salzsaure Salz des Anilinofettsäureanilids aus. Liegt etwas mehr Substanz vor, so kann man das erhaltene Reactionsproduct erst mit Wasser ausschütteln, dann mit nicht zu verdünnter Salzsäure durchrühren und auf Eis stehen lassen; allmählich wird die Masse, die nun aus dem salzsauren Salz der Base besteht, fest und krystallinisch. Vinylessigsäure und ihr Anilid, wie auch Isocrotonsäureanilid haben bei diesen

Versuchen ein und dasselbe β -Anilinobuttersäureanilid gegeben, also dieselbe Verbindung, welche unter den gleichen Bedingungen auch aus Crotonsäure und ihrem Anilid erhalten wird. Die erhaltene Base wurde zur näheren Charakterisirung stets in ihr, in Salzsäure schwer lösliches salzsaures Salz übergeführt, das in rhombischen, bei 212° schmelzenden Blättchen krystallisirt. — Trimethylencarbonsäure lieferte bei diesem Versuche ihr Anilid, wie im allgemeinen Theile bereits angegeben ist.

444. Hans und Astrid Euler:

Zur Kenntniss des Formaldehyds und der Formiatbildung.

(Eingegangen am 30. Juni 1905.)

1. Neutralisation des Formaldehyds.

Wie durch G. Schmidt's Arbeiten, besonders aber durch Claisen's eingehende Untersuchungen allgemein bekannt geworden ist, werden mannigfache Condensationsreactionen durch Alkalien stark beschleunigt. Die Wirkungsweise der Alkalien bei diesen Reactionen ist bis jetzt unaufgeklärt.

In Rücksicht auf die wichtige Condensation, welche unter gewissen Bedingungen vom Formaldehyd zu Zucker führt, wurde der Zustand des Formaldehyds in verdünnter alkalischer Lösung studirt.

Es ergab sich, dass der Formaldehyd sich wie eine schwache Säure verhält, dass also aus Formaldehyd und Alkali das Alkalisalz des Aldehyds gebildet wird, welches in wässriger Lösung zum Theil hydrolysirt ist.

Die Stärke des Formaldehyds als Säure wurde durch folgende Versuche ermittelt:

Es wurden im Beckmann'schen Gefrierapparat 20 ccm einer 1-n. Formaldehydlösung¹⁾ mit 20 ccm Wasser gemischt und die Ge-

¹⁾ Die Lösungen des Formaldehyds wurden aus 40-procentigem käuflichen Formol bereitet. Dasselbe wurde verdünnt, neutralisirt und destillirt. In Rücksicht auf die Ergebnisse von Tollens' Lösungen wurde der destillirte Aldehyd für diese Untersuchung nie in concentrirter als 7-procentiger Lösung aufbewahrt. Diese Lösungen zeigen gegenüber Phenolphthalein nur eine sehr geringe Acidität. Da keine der bekannten Methoden zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds ganz zuverlässige Resultate liefert, so wurde die Concentration der gereinigten destillirten Formaldehydlösungen aus dem Gefrierpunkt berechnet.