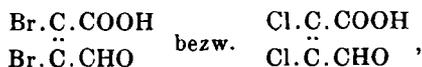


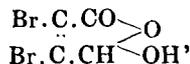
452. A. Salmony und H. Simonis: Ueber einige Verbindungen der Dibrom- und Dichlor-Maleinsäure und ihre Ueberführung in Indigo.

(Eingegangen am 10. Juli 1905.)

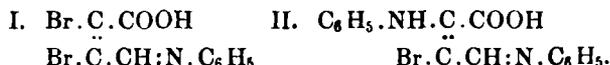
Im Jahre 1899 fand der Eine von uns¹⁾ eine sehr einfache und billige Darstellungsweise für den Halbaldehyd der Dibrom- bezw. Dichlor-Maleinsäure:



Verbindungen, die schon von Schmelz und Beilstein 1865 aus den Einwirkungsproducten von freiem Brom bezw. Chlor auf Schleimsäure-derivate isolirt und daher Mucobromsäure und Mucochlorsäure benannt worden waren. Besonders ihr Verhalten gegen Anilin ist von dem Einen von uns²⁾ und in Gemeinschaft mit E. Collett³⁾ eingehend studirt worden; hierbei konnte die Thatsache beobachtet werden, dass — neben andern Reactionen — immer nur das Eine der beiden Halogenatome substituirt wurde, und zwar nur dasjenige, welches sich an demselben Kohlenstoffatom wie die Carboxylgruppe — also in α -Stellung — befindet. Hingegen war es trotz zahlreicher diesbezüglicher Versuche bisher noch nicht möglich, das andere β -Halogen, oder auch beide gleichzeitig in Reaction treten zu lassen; vermuthlich ist also die Nähe der Aldehydgruppe ein Hinderungsgrund oder bei Annahme der tautomeren Oxy-lactonformel, z. B. für die Mucobromsäure:



die Nähe der Hydroxylgruppe. Unter den loc. cit. 2 angegebenen Versuchsbedingungen entsteht bei der Einwirkung von Anilin in erster Phase das Anil (I) (an der Aldehydgruppe), während die Carboxylgruppe ausser Reaction bleibt; erst in zweiter Phase wird dann (nur) das α -Bromatom durch den Anilinrest substituirt (II):



In diesem Falle dürfte wohl die Anilgruppe den Ersatz des β -Bromatoms verhindern.

Der Gedanke lag nahe, dass durch Oxydation der Aldehyd- zur Carboxyl-Gruppe der Hinderungsgrund a priori beseitigt werden

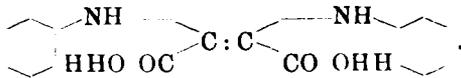
¹⁾ Diese Berichte 32, 2084 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 34, 509 [1901].

³⁾ Dr.-Ing.-Dissertation, Berlin 1903.

würde. Eine derartige Oxydation der Mucobromsäure führt zur Dibrommaleinsäure.



Wenn es nun bei dieser Verbindung gelingen wollte, nicht nur das eine (α) Bromatom, sondern auch das zweite (β) gleichzeitig durch Anilin zu ersetzen, so musste man zu der Dianilidomaleinsäure kommen. Diese Säure liess dann ihre Ueberführung in Indigo durch Ringschluss unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser erhoffen:



Es kam zunächst darauf an, die Bedingungen für eine möglichst günstige Oxydation der Mucobromsäure zur Dibrommaleinsäure zu finden. Die gelegentlich schon von Hendrixon¹⁾ erwähnte oxydirende Wirkung der rauchenden Salpetersäure auf Mucobromsäure erwies sich auch zur Darstellung grösserer Mengen der Dibrommaleinsäure als das geeignetste Mittel. Wir haben die gleiche Reaction dann auch auf die Mucochlorsäure übertragen und erhielten so durch Oxydation der Letzteren mit rauchender Salpetersäure die Dichlormaleinsäure, welche schon auf anderen, sehr complicirten Wegen von Hill, Silber u. a. dargestellt worden ist.²⁾

Um uns genau mit dem Chemismus und der Reactionsfähigkeit dieser beiden Dihalogenmaleinsäuren vertraut zu machen, begannen wir zuerst mit dem Studium der Salze und Ester derselben, über welche nur wenig bekannt war.

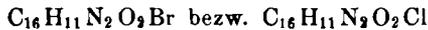
Erstere — die Salze — lassen sich ohne besondere Schwierigkeit erhalten, doch sind sie meist sehr schwer zum Krystallisiren zu bringen. (Ausnahmsweise schön krystallisirt erhielten wir das Nickelsalz.) Bei vielen konnte die Eigenthümlichkeit beobachtet werden, dass sie, auf dem Platinblech erhitzt, unter Sprühen verpuffen. Bei der Darstellung der Ester vermittelt Alkyljodid und des Silbersalzes der Säure war streng darauf zu achten, dass sich keine Spur freien Jods bildete, da die Halogenmaleinsäuren hierdurch leicht in die fumaröide Form übergehen können.

Es galt nunmehr, die dihalogenirte Maleinsäure in die Dianilidoverbindung überzuführen, eine Reaction, deren praktische Ausführung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft war. Wenn auch die gleichzeitige Eliminirung beider Halogenatome schliesslich durch Wahl ge-

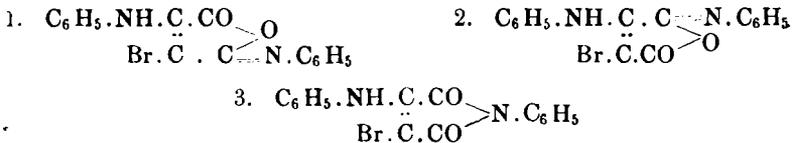
¹⁾ American. Journ. 12, 326.

²⁾ Diese Berichte 16, 2395 [1883]; 17, 1744 [1884].

eigneter Methoden im Gegensatz zu den Mucohalogenensäuren gelang, so zeigte es sich doch, dass trotz Oxydation der Aldehyd- zur Carboxyl-Gruppe und des nunmehr symmetrischen Baues dieser Dicarbonsäuren im allgemeinen nur ein Halogenatom eliminiert wird. Da in diesem Falle die beiden Halogenatome gleichwerthig sind, so war die Frage, welches der beiden ersetzt wird, belanglos. Immerhin lässt sich aber erkennen, dass die Behinderung des gleichzeitigen Ersatzes beider Halogene auch in der Abneigung des Eintretens zweier Anilinreste zu suchen ist. Aehnliche Erfahrungen sind von verschiedenen Forschern schon gemacht worden, wie Angaben in der Literatur beweisen. So waren ganz besonders von Michael¹⁾, Anschütz²⁾ Schröter³⁾ und Kander⁴⁾ die mannigfachsten Verbindungen dieser Art dargestellt worden, bei denen nur immer ein Halogen ersetzt ist; jedoch findet sich nirgends in der Literatur eine Angabe darüber, dass es gelungen wäre, beide Halogene gleichzeitig zu substituieren. Bei unseren diesbezüglichen Versuchen zur Darstellung disubstituierter Producte kamen wir vielfach zu schon bekannten Verbindungen, bei denen das eine Halogen ersetzt war. Doch erhielten wir auch einige neue Verbindungstypen. So gelang es uns, drei isomere Producte von der Zusammensetzung:



und der Constitution:



als Anilidobrom(chlor)maleinsäureanhydridanil zu erhalten, die zweifellos den drei möglichen isomeren Formen entsprechen. Interesse verdienen auch die später kurz angeführten, hochmolecularen Condensationsproducte aus zwei Dihalogenmaleinsäureanhydrid bzw. der Ester mit 4 oder 5 Molekülen Anilin unter Austritt von drei Halogenen.

Trotz zahlreicher, abgeänderter Versuche wollte es uns lange nicht glücken, die Dianilidomaleinsäure zu erhalten. So versuchten wir auch in der Annahme, dass beide Halogene sich durch Anwendung stark positiver Metalle eliminieren lassen würden, die Einwirkung des so reactionsfähigen Anilinkaliums; jedoch ohne Erfolg.

¹⁾ Americ. Journ. 9 185, 189, 190.

²⁾ Ann. d. Chem. 263, 159, 161; 295, 34, 36. ³⁾ Ann. d. Chem. 295, 81.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 31, 17.

gehalten wird, da andernfalls die Mucobromsäure, nur theilweise oxydirt, sich langsam in rhombischen Tafeln wieder abscheidet.

Am 2. oder 3. Tage beginnt die Bildung von weissen, sehr feinen Krystallnadelchen der Dibrommaleinsäure, und nach Verlauf einer Woche hat sich die Säure völlig als Krystallbrei am Gefässboden abgesetzt. Bei Verwendung kleinerer Substanzmengen verläuft der Process entsprechend schneller. Um einen theilweisen Uebergang in das Anhydrid der Säure zu verhindern, ist jedes Erwärmen zu vermeiden, und anstatt die saure Mutterlauge auf dem Wasserbade zu verdunsten und das Krystallmehl im Trockenschranke zu trocknen¹⁾, ist es weit vortheilhafter, die Masse durch einen Büchner-Trichter mittels eines kräftigen Nitrocellulosestuches abzusaugen, auf Thon zu pressen und im Vacuum-Exsiccator mehrere Tage lang zu trocknen. Die völlige Abwesenheit von Salpetersäure zeigt eine Probe mit Diphenylamin. Die Substanz ist dann meist so rein, dass ein Umkrystallisiren nicht erforderlich ist.

0.1919 g Sbst.: 0.1244 g CO₂, 0.0135 g H₂O. — 0.1553 g Sbst.: 0.2130 g AgBr.
 C₄H₂Br₂O₄. Ber. C 17.52, H 0.73, Br 58.39.
 Gef. » 17.67, » 0.78, » 58.37.

Für die Mucobromsäure berechnen sich folgende Werthe:

C₄H₂Br₂O₃. Ber. C 18.61, H 0.78, Br 62.00.

Die Ausbeute ist quantitativ; 50 g angewandter Mucobromsäure ergaben 53 g Dibrommaleinsäure. Die letztere schmilzt etwas niedriger als erstere: Dibrommaleinsäure 123.5°, Mucobromsäure 125.0° (Simonis). Bei Spuren von Verunreinigungen ist ein Schmelzpunktsunterschied daher nicht zu constatiren und eine Diagnose dadurch nicht möglich.

Es giebt aber andere Unterscbiede, die mit Leichtigkeit das Erkennen des einen oder anderen Körpers gestatten:

- a) Die Dibrommaleinsäure ist in Wasser weit löslicher;
- b) ihre wässrige oder alkoholische Lösung giebt mit Anilinwasser keine sichtbare Reaction²⁾, während Mucobromsäure unter diesen Umständen sofort eine eigelbe Fällung giebt, was schon Liebermann³⁾ gezeigt hat.

Die Dibrommaleinsäure bildet farblose lange Nadeln, meist jedoch undeutliche Krystallaggregate. Sie ist leicht löslich in Wasser, mässig löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Obiges Verfahren erlaubt die bequeme Darstellung der Dibrommaleinsäure in beliebig grossen Mengen. Hier-

¹⁾ Hendrixon, Am. Journ. 12. 326.

²⁾ Nach einiger Zeit krystallisirt das weisse Anilinsalz aus.

³⁾ Diese Berichte 30, 694 [1897].

durch sowie durch ihre Reactionsfähigkeit eignet sie sich als Ausgangsmaterial für zahlreiche Condensations- und andere Versuche. Zunächst seien einige Salze und Ester beschrieben.

Dibrommaleïnsaures Kalium, $C_4O_4Br_2K_2 + 1 H_2O$.

2.7 g (1 Mol.-Gew.) Dibrommaleïnsäure wurden in wenig Methylalkohol gelöst und mit methylalkoholischem Kali neutralisirt. Bei nicht zu verdünnten Lösungen fällt das Salz sofort als dicker, weisser Niederschlag aus, der mit wenig Alkohol gewaschen und auf Thon getrocknet wird.

I. 0.3901 g Sbst.: 0.1852 g K_2SO_4 . — II. 0.2998 g Sbst. verloren, bei 110° getrocknet, 0.0158 g H_2O .



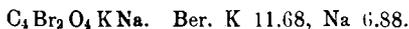
Gef. » 21.32, » 5.27.

Das Salz ist weiss, in Wasser (ebenso wie die folgenden Salze) leicht löslich, desgleichen in viel Methyl- und Aethyl-Alkohol, während es in Aether schwer löslich ist. Es ist im Gegensatz zum mucobromsauren Kalium sehr beständig.

Dibrommaleïnsaures Kalium-Natrium, $C_4O_4Br_2KNa$.

2.74 g Dibrommaleïnsäure wurden mit der genau berechneten Menge methylalkoholischen Kalis so titirt, dass das Wasserstoffatom einer Carboxylgruppe gerade durch Kalium ersetzt war: alsdann wurde methylalkoholisches Natrium bis zur Neutralisation zugefügt. Aussehen und Löslichkeit sind dem vorher beschriebenen Kaliumsalze analog.

0.3475 g Sbst.: 0.2347 g $K_2SO_4 + Na_2SO_4$. Diese ergaben 0.3775 g $BaSO_4$, enthielten also 0.1296 g SO_3 . Daraus berechnet¹⁾:

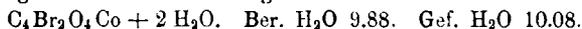


Gef. » 11.70, » 6.88.

Dibrommaleïnsaures Kobalt, $C_4Br_2O_4Co + 2 H_2O$.

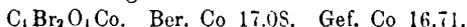
Dieses Salz wird durch doppelte Umsetzung erhalten und zwar durch Vereinigung der wässrigen Lösungen von 4.09 g dibrommaleïnsaures Baryum²⁾ mit 2.81 g Kobaltsulfat. Durch Zusatz von Alkohol zu dem Filtrat krystallisiren allmählich kleine, rosenrothe Prismen aus, die bald an der Luft verwittern und undurchsichtig werden. Das Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

0.3045 g Sbst. verloren 0.0307 g Wasser.



In der getrockneten Substanz wurde Kobalt elektrolytisch bestimmt.

0.5913 g Sbst.: 0.0953 g Co.



¹⁾ cfr. Friedheim, quant. Analyse, 5. Aufl., S. 495.

²⁾ Ann. d. Chem. 246, 60.

Dibrommaleinsäures Anilin und Toluidin s. später.

Die Dibrommaleinsäure kann als zweibasische Säure sowohl saure als auch neutrale Ester bilden. Die sauren entstehen durch mehrstündiges Kochen der Säure mit dem betreffenden Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Die neutralen Ester werden vorwiegend aus dem explosiven Silbersalz der Säure und dem betreffenden Alkyljodid gewonnen.

Saurer Dibrommaleinsäure-Aethylester, $C_4H_6O_4Br_2 \cdot C_2H_5$.

10 g Dibrommaleinsäure werden mit 50 g absolutem Alkohol und fünf Tropfen concentrirter Schwefelsäure $2\frac{1}{2}$ –3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird der ölige Ester vom Alkohol durch Abdunsten und Waschen mit Wasser befreit und getrocknet. Das schwere hellgelbe Oel erstarrte nach einigen Tagen zu einer amorphen talgähnlichen Masse vom Schmp. 100° . Die Ausbeute ist der Theorie entsprechend (11 g).

Es wurde versucht, den öligen Ester zu destilliren, doch zersetzt er sich selbst bei 50 mm Druck und 100 – 130° in Alkohol + Säureanhydrid.

0.2040 g Sbst.: 0.1800 g CO_2 , 0.0432 g H_2O . — 0.2378 g Sbst.: 0.2975 g AgBr.

$C_6H_6Br_2O_4$. Ber. C 23.84, H 1.99, Br 52.97.

Gef. » 24.06, » 2.29, » 53.24.

Der Ester ist in Alkohol und Aether leicht löslich, schwer in Ligroin, woraus er in zu Büscheln vereinigten Nadeln auskrystallisirt.

Saurer Dibrommaleinsäure-Propylester, $C_4H_6O_4Br_2 \cdot C_3H_7$.

Dieser Ester wurde in gleicher Weise aus 10 g Dibrommaleinsäure und 70 g Propylalkohol dargestellt. Nur unter vermindertem Drucke bei 15 mm destillirt er unzersetzt über; er bildet ein hellgelbes, leicht flüssiges Oel von aromatischem Geruch, weder durch Eis-Kochsalz-Kältemischung noch durch feste Kohlensäure und Aether konnte er zum Krystallisiren gebracht werden, er erstarrt bei dieser niedrigen Temperatur zu einer glasigen Masse.

0.2395 g Sbst.: 0.2843 g AgBr.

$C_7H_8Br_2O_4$. Ber. Br 50.63. Gef. Br 50.52.

Saurer Dibrommaleinsäure-Amylester, $C_4H_6O_4Br_2 \cdot C_5H_{11}$.

10 g Dibrommaleinsäure werden mit ca. 100 g Amylalkohol in analoger Weise behandelt.

Wird der Ester zur Reinigung fractionirt, so zersetzt er sich nur wenig und geht zwischen 200 – 210° über; im Vacuum destillirt, wird eine Zersetzung völlig vermieden. Mit steigendem Atomgewicht nehmen die sauren Ester der Dibrommaleinsäure an Beständigkeit gegenüber dem Einfluss von Wärme zu.

Der Ester besitzt einen erdbeerartigen Geruch und ist schwach gelb gefärbt.

0.1680 g Sbst.: 0.1951 g CO_2 , 0.0519 g H_2O . — 0.2516 g Sbst.: 0.2753 g AgBr.

$C_9H_{12}Br_2O_4$. Ber. C 31.39, H 3.46, Br 46.51.

Gef. » 31.67, » 3.59, » 46.56.

Neutraler Dibrommaleinsäure-Methylester, BrC.COOCH_3
 BrC.COOCH_3

Dieser Ester, schon von Plum¹⁾ aus Acetylendicarbonsäuremethylester und Brom erhalten bildete für uns ein wichtiges Zwischenproduct für die Indigosynthese und wurde nach folgenden drei einfachen Methoden dargestellt.

1. Methode: Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz.

5 g dibrommaleinsaures Silber²⁾ (ein explosives Salz) werden vorsichtig mit 3,5–4 g Jodmethyl unter Kühlung vereinigt (andernfalls meist eine Explosion eintritt). Nach Beendigung der Reaction wird gelinde erwärmt und einige Zeit im Dunkeln stehen gelassen zur Vermeidung der Bildung von freiem Jod. Der Ester wird alsdann mit Aether extrahirt und im Vacuum-exsiccator von Aether und Jodmethyl befreit. Er bildet ein hellgelbes, eigenartig süß riechendes Oel, welches bei 20 mm Druck den Sdp. von 158° hat. Die Ausbeute beträgt 2.7 g, d. h. ca. 90 pCt. der Theorie.

0.3542 g Sbst.: 0.4406 g AgBr.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4$. Ber. Br 52.98. Gef. Br 52.94.

2. Methode: Einwirkung von Dimethylsulfat auf dibrommaleinsaures Natrium.

27 g Dibrommaleinsäure werden in wenig Methylalkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 5 g Natrium versetzt. Das entstandene Salz wird mit 26 g Dimethylsulfat kräftig geschüttelt und durch einstündiges Erwärmen das überschüssige Dimethylsulfat zerstört. Bei dieser Methode bildet sich auch saurer Ester; die Ausbeute beträgt 70 pCt.

0.2165 g Sbst.: 0.2682 g AgBr.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4$. Ber. Br 52.98. Gef. Br 52.72.

3. Methode: Einwirkung von Salzsäuregas und Methylalkohol auf Dibrommaleinsäureanhydrid. Reines Dibrommaleinsäureanhydrid³⁾ wird in der 3-fachen Menge Methylalkohol (Kahlbaum⁴⁾) gelöst und mehrmals mit Salzsäuregas, wie bekannt, gesättigt. Dieses Verfahren liefert 85 pCt. der Theorie und eignet sich zur Darstellung grösserer Mengen am besten.

0.2908 g Sbst.: 0.3612 g AgBr.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4$. Ber. Br 52.98. Gef. Br 52.86.

Neutraler Dibrommaleinsäure-Allylester, $\text{C}_4\text{O}_4\text{Br}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2$.

Die Darstellung dieses Esters mittels Allyljodid und Silbersalz führt leicht zu heftigen Explosionen, weshalb sehr vorsichtig dabei zu Werke gegangen werden muss. Das Allyljodid muss ganz rein und wasserhell sein und muss vor dem Gebrauche schnell mit reinem Quecksilber durchgeschüttelt werden.

4.88 g Silbersalz mit Aether durchfeuchtet und gekühlt, werden bei – 15° mit ätherischem Allyljodid übergossen und einige Zeit im Dunkeln stehen gelassen. Der mit wasserfreiem Aether ausgezogene Ester ist alsdann rein: beim Fractioniren zersetzt er sich schon bei 100°, desgleichen im Vacuum. Er ist ein orangefarbenes Oel von angenehm scharfem Geruch.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 9, 451. ²⁾ Am. Journ. 12, 327.

³⁾ Diese Berichte 13, 736 [1880].

0.1850 g Sbst.: 0.2308 g CO₂, 0.0482 g H₂O. — 0.1990 g Sbst.: 0.2122 g Ag Br.

C₁₀H₁₀Br₂O₄. Ber. C 33.89, H 2.82, Br. 45.19.
Gef. » 34.03, » 2.89, » 45.38.

Neutraler Dibrommaleinsäure-tertiär-Butylester, C₄O₄Br₂(C₄H₉)₃.

4.88 g (1 Mol.-Gew.) Silbersalz wird mit 1.85 g (1 Mol.-Gew.) des Butylchlorides versetzt; es tritt erst bei längerem Erwärmen auf 40—50° völlige Umsetzung ein, ein Zeichen der geringeren Reactionsfähigkeit der Chloride gegenüber den Jodiden. Der Ester bildet ein schweres, dickflüssiges Oel von heller Farbe und scharfem Geruch.

0.1903 g Sbst.: 0.2621 g CO₂, 0.0810 g H₂O. — 0.1708 g Sbst.: 0.1666 g Ag Br.

C₁₂H₁₈Br₂O₄. Ber. C 37.30, H 4.66, Br 41.45.
Gef. » 37.56, » 4.72, » 41.51.

Neutraler Dibrommaleinsäure-Isoamylester, C₄O₄Br₂(C₅H₁₁)₂.

4.87 g Silbersalz werden mit 3.96 g Isoamyljodid übergossen; erst beim Erhitzen tritt Umsetzung ein. Das wasserhelle aromatisch riechende Oel siedet bei 320°.

0.1671 g Sbst.: 0.1523 g Ag Br.

C₁₄H₂₂Br₂O₄. Ber. Br 38.64. Gef. Br 38.78.

Cl.C.COOH
Dichlormaleinsäure, Cl.C.COOH.

Diese Säure, in gleicher Weise wie ihr vorher beschriebenes Bromanalogon dargestellt, wurde in farblosen, wasserklaren, dicken Prismen vom Schmp. 116° erhalten, die anscheinend dem triklinen System angehören und vielfach zu Zwillingen verwachsen sind.

Unter besonderen Bedingungen, wie Temperatur, Gefässgrösse, Substanzmenge etc. bilden sich nicht diese dicken Prismen (Schmp. 116°), es entstehen vielmehr zunächst neben den grossen rhombischen Tafeln unveränderter Mucocochlorsäure dicke flache Nadeln (Schmp. 106°), die eine Länge von mehr als 10 cm erreichen. Die Untersuchung dieser labilen Verbindung behalten wir uns vor.

Die Ausbeute an Dichlormaleinsäure ist quantitativ; ihre Löslichkeit völlig übereinstimmend mit dem Bromanalogon. Beim Erhitzen geht sie quantitativ in ihr Anhydrid¹⁾ über.

0.1960 g Sbst.: 0.1850 g CO₂, 0.0229 g H₂O. — 0.1555 g Sbst.: 0.2421 g Ag Cl.

C₄H₂Cl₂O₄. Ber. C 25.95, H 1.08, Cl 38.38
Gef. » 25.74, » 1.29, » 38.48.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2396 [1898].

Dichlormaleinsäures Kalium, $C_4O_4Cl_2K_2 + 1H_2O$
und $C_4O_4Cl_2K_2 + 2H_2O$.

Diese Verbindung, genau so wie das Bromanalogon erhalten, fällt bei der Reaction als weisser, krystallinischer Niederschlag zu Boden. Eine Krystallisation des Salzes wurde auf zwei verschiedene Arten erzielt: Einmal aus heisser concentrirter Lösung durch Reiben mit einem Glasstab, wobei kleine Prismen entstanden; das andere Mal aus heisser gesättigter Lösung, die ganz allmählich abgekühlt wurde. Hierbei bildete sich ein Büschel lanzettförmiger, gut ausgebildeter Säulen. Die beiden Krystallisationen unterscheiden sich besonders durch verschiedenen Wassergehalt.

Im ersten Falle: 0.3026 g Subst. verloren 0.0189 g H_2O . — 0.4268 g Subst.: 0.2694 g K_2SO_4 .

$C_4K_2Cl_2O_4 + 1H_2O$. Ber. K 28.02, H_2O 6.45.
Gef. » 28.34, » 6.25.

Im zweiten Falle: 0.2995 g Subst. verloren 0.0374 g H_2O oder 12.48 pCt. anstatt 12.12 pCt. der Theorie.

Beide Salze wurden bei 110° getrocknet.

Dichlormaleinsäures Natrium, $C_4O_4Cl_2Na_2 + 1H_2O$.

Dieses Salz aus alkoholischen Lösungen von Dichlormaleinsäure und Natriumhydroxyd erhalten, ist weiss und in Wasser äusserst löslich.

0.2589 g Subst. verloren 0.0186 g H_2O . — 0.4102 g Subst.: 0.2375 g Na_2SO_4 .

$C_4Cl_2O_4Na_2 + 1H_2O$. Ber. H_2O 7.28, Na 18.62.
Gef. » 7.18, » 18.77.

Saures dichlormaleinsäures Natrium, $C_4O_4HCl_2Na + 1H_2O$.

1.85 g Dichlormaleinsäure werden mit 0.40 g Natriumhydroxyd, beides in alkoholischer Lösung versetzt. Durch Krystallisation entstehen weisse glänzende Nadeln.

0.2011 g Subst. verloren 0.0167 g H_2O . — 0.2586 g Subst.: 0.0804 g Na_2SO_4 .

$C_4O_4Cl_2HNa + 1H_2O$. Ber. H_2O 8.00, Na 10.22.
Gef. » 8.30, » 10.08.

Dichlormaleinsäures Lithium, $C_4O_4Cl_2Li_2$.

Man neutralisirt reines Lithiumcarbonat mit Dichlormaleinsäure und dampft die Lösung in einer Platinschale bis zu einer wasserfreien Krystallkruste ein, die aus einem Aggregat mikroskopisch kleiner Nadeln besteht. Eine bessere Krystallisation konnte auch aus anderen Lösungsmitteln nicht erzielt werden. Das Salz ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, sehr schwer dagegen in Aether und krystallisirt wasserfrei.

0.2104 g Subst.: 0.2335 g Li_2SO_4

$C_4O_4Cl_2Li_2$. Ber. Li 7.11. Gef. Li 7.06.

Dichlormaleinsäures Kupferoxyd, $C_4O_4Cl_2Cu + 1H_2O$.

Eine wässrige Lösung von Dichlormaleinsäure wird mit frischgefälltem Kupferhydroxyd im Ueberschuss versetzt und gut durchgerührt. Das Filtrat krystallisirt durch langsames Verdunsten in blaugrauen rhombischen Krystallen, die zerrieben ein grünes Pulver bilden.

0.3562 g Sbst.: 0.0851 g elektrolytisch abgeschiedenes Cu.
 $C_4O_4Cl_2Cu + 1H_2O$. Ber. Cu 23.36. Gef. Cu 23.91.

Dichlormaleïnsaures Blei, $C_4O_4Cl_2Pb + 1H_2O$.

Die freie Säure wird durch Bleiacetat gefällt; es entsteht ein weisser Niederschlag. Das Salz krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen Nadeln.

0.3081 g Sbst. verloren 0.0145 g Wasser. — 0.3721 g Sbst.: 0.2776 g $PbSO_4$.

$C_4O_4Cl_2Pb + 1H_2O$. Ber. H_2O 4.66, Pb 50.61.

Gef. » 4.71, » 50.95.

Dichlormaleïnsaures Nickel, $C_4O_4Cl_2Ni + 2H_2O$.

3.20 g dichlormaleïnsaures Baryum¹⁾ werden mit 2.80 g Nickelsulfat umgesetzt. Durch geeignete Krystallisation erhält man das Salz entweder in smaragdgrünen, langen, monoklinen Prismen oder in feinen, hellgrünen Nadelchen.

0.1567 g Sbst. verloren 0.0195 g Wasser. — 0.3668 g Sbst.: 0.0768 g elektrolytisch abgeschiedenes Ni.

$C_4O_4Cl_2Ni$. Ber. H_2O 12.95, Ni 21.22.

Gef. » 12.45, » 21.13.

Dichlormaleïnsaures Anilin, s. später.

Saurer Dichlormaleïnsäure-Isobutylester, $C_4O_4Cl_2H.C_4H_9$.

Diese Verbindung wurde in analoger Weise wie die betreffenden Dibrommaleïnsäure-Ester aus 10 g Dichlormaleïnsäure und ca. 130 g Isobutylalkohol dargestellt. Sie ist von gelber Farbe und destillirt bei 163—170° unter geringer Zersetzung über und besitzt auch kein Krystallisationsvermögen.

0.2004 g Sbst.: 0.2382 g AgCl.

$C_8H_{10}Cl_2O_4$. Ber. Cl 29.46. Gef. Cl 29.39.

Methyldichlormaleïnsaures Natrium, $C_4O_4Cl_2Na.CH_3$.

Brühl²⁾ fand, dass Anhydride zweibasischer Säuren mit Natriumalkoholat sich aufspalten unter Bildung von Estersalzen. So wurden 1.65 g Säureanhydrid in vielem Methylalkohol gelöst und mit 0.23 g Natrium versetzt.

0.3066 g Sbst.: 0.0934 g Na_2SO_4 . — 0.1762 g Sbst.: 0.2306 g AgCl.

$C_5H_3O_4Cl_2Na$. Ber. Na 10.40, Cl 32.12.

Gef. » 10.59, » 32.36.

II. Die Einwirkung von Anilin (und Toluidin) auf Dibrom- und Dichlor-Maleïnsäure.

A. Additionsproducte.

Bei den Versuchen, die Bromatome der Dibrommaleïnsäure durch Anilin zu ersetzen, wurde zunächst in der Weise verfahren, wie der Eine von uns den Ersatz von Brom durch Anilin in der Mucobrom-

¹⁾ Diese Berichte 25, 2230 [1892].

²⁾ Diese Berichte 26, 284, 1097 [1893].

säure bewerkstelligte, nämlich durch Einwirkung der absolut alkoholischen Lösungen der Componenten bei ca. -15° . Das Condensationsproduct erwies sich in diesem Falle jedoch nicht als das erwartete, sondern es bildete sich eine additionelle Verbindung ohne Austritt von Bromwasserstoff — also ein Salz.

Dibrommaleïnsaures Anilin, $C_4O_4H_2Br_2(C_6H_5.NH_2)_2$.

Die alkoholischen Lösungen von 2.74 g Säure und 1.86 g Anilin werden unter Kühlung vereinigt; es scheidet sich bald ein krystallinischer Niederschlag aus, der mit Alkohol gewaschen wird. Das Salz bildet silberweisse, flimmernde, graphitweiche Schuppen von hohem Glanze, die schnell bei Belichtung gelb werden; sie sind in Wasser leicht löslich, mässig löslich in Schwefelkohlenstoff, in den anderen organischen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich. Im Capillarröhrchen erhitzt, fängt die Substanz an bei 128° sich zu zersetzen; wird die Capillare jedoch in Schwefelsäure von 157° eingetaucht, so schmilzt das Salz zuerst zu einer hellen Flüssigkeit und bräunt sich dann unter Zersetzung.

0.1732 g Sbst.: 0.2629 g CO_2 , 0.0600 g H_2O . — 0.1834 g Sbst.: 9.9 ccn N (21° , 759 mm). — 0.1681 g Sbst.: 0.1375 g AgBr.

$C_{18}H_{16}Br_2N_2O_4$. Ber. C 41.74, H 3.48, N 6.08, Br 31.79.

Gef. » 41.43, » 3.89, » 6.14, » 31.81.

Dibrommaleïnsaures *o*-Toluidin und *p*-Toluidin,



Lässt man die alkoholische Lösung von 2.74 g Dibrommaleïnsäure auf 2.14 g *o*- oder *p*-Toluidin einwirken, so fallen sehr bald beide Salze krystallisiert aus; und zwar die *o*-Verbindung in Nadelchen, die *p*-Verbindung in Blättchen. Das *o*-Salz schmilzt bei 139° zu einer hellgelben Flüssigkeit, während sich das *p*-Salz bei 154° unter Bräunung zersetzt.

Charakteristisch unterscheiden sich die Toluidinsalze von dem Anilinsalz dadurch, dass sie selbst bei mehrmonatlichem Lageru ihre weisse Farbe nicht verlieren.

1. *o*-Salz. 0.2134 g Sbst.: 0.1653 g AgBr. 2. *p*-Salz. 0.1694 g Sbst.: 0.1320 g AgBr.

$C_{18}H_{20}Br_2N_2O_4$. 1. Ber. Br 33.06. 2. Ber. Br 33.06.

Gef. » 32.96. Gef. » 33.15.

Dichlormaleïnsaures Anilin, $C_4O_4Cl_2H_2(NH_2.C_6H_5)_2$.

1.85 g Dichlormaleïnsäure und 1.86 g Anilin wurden wie vorher auf einander zur Einwirkung gebracht. Das entstandene Salz bildet weisse, kleine, glänzende Schuppen, die allmählich eine gelbgrüne Farbe annehmen. Der Schmelzpunkt, wie vorher festgestellt, liegt bei 155° , sonst tritt schon bei 125° Zersetzung ein.

0.1543 g Sbst.: 0.2920 g CO₂, 0.0616 g H₂O. — 0.1849 g Sbst.: 12 ccm N (21°, 766 mm). — 0.1700 g Sbst.: 0.1327 g AgCl.

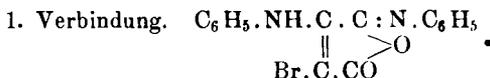
C₁₆H₁₆N₂Cl₂O₄. Ber. C 51.75, H 4.31, N 7.54, Cl 19.14.
Gef. » 51.62, » 4.43, » 7.58, » 19.30.

Auch bei Anwendung von mehr als 2 Mol. Anilin unter diesen Bedingungen bildet sich stets nur das Salz.

B. Condensationsproducte.

Zur Eliminirung der Halogene mussten deshalb andere Wege gesucht werden in Methoden, die eine kräftige Einwirkung des Anilins auf die Säuren ermöglichten, z. B. durch Erhöhung der Reactionstemperatur.

Anilidobrommaleinsäureanhydridanil.

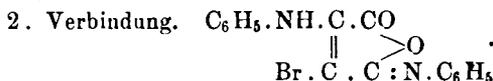


5.5 g Dibrommaleinsäure und 7.4 g reines Anilin werden in wenig Aether gelöst und mit ca. 400 g Wasser (zur Verhütung von Verharzungen) $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt; die gelbrothe Flüssigkeit wird alsdann auf ein kleines Volumen eingedampft. Währenddessen scheiden sich grüngelb schillernde, glänzende Blättchen aus, welche abfiltrirt und aus 90-procentigem heissen Alkohol mehrmals umkrystallisirt werden. Sie bilden alsdann kleine, flimmernde Nadelchen von gelbgrüner Farbe und hohem Fettglanze, die in heissem Wasser und kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich sind, hingegen leicht in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton. Der Schmelzpunkt liegt bei 180°.

0.2091 g Sbst.: 0.4288 g CO₂, 0.0659 g H₂O. — 0.1696 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 768 mm). — 0.1741 g Sbst.: 0.0956 g AgBr.

C₁₆H₁₁BrO₂N₂. Ber. C 55.98, H 3.21, N 8.16, Br 23.32.
Gef. » 56.15, » 3.44, » 7.91, » 23.37.

Da die Substanz in Kalilauge löslich ist und mit Salzsäure übersättigt nur sehr schwach Kohlensäure entwickelt, so wurde ihr obige Constitution zugeschrieben.

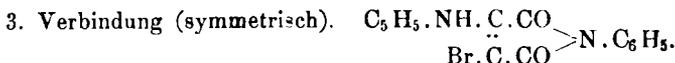


Bei der wiederholten Darstellung der vorigen Verbindung wurde neben dieser auch eine dunkler gefärbte Substanz erhalten, die aus Wasser in langen, sehr dünnen, braunen Nadelchen krystallirte. Schmp. 188°.

0.1685 g Sbst.: 0.3464 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.1620 g Sbst.: 11.1 ccm N (16°, 763.5 mm). — 0.1801 g Sbst.: 0.0970 g AgBr.

C₁₆H₁₁BrN₂O₂. Ber. C 55.98, H 3.21, N 8.16, Br 23.32.
Gef. » 56.06, » 3.35, » 8.06, » 23.01.

Die in Kalilauge lösliche Substanz entwickelt beim Uebersättigen mit Salzsäure reichlich Kohlendioxyd, weshalb obige Configuration angenommen wurde.



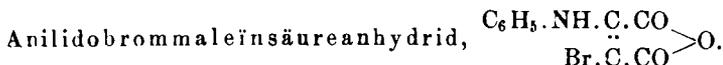
Versuche, das Dibrommaleinsäureanhydrid und sein Chloranalogon auf Anilin einwirken zu lassen, sind, soweit die Literatur durchgesehen wurde, bis jetzt noch nicht ausgeführt worden.

Es wurde folgendermaassen verfahren: 2.56 g Dibrommaleinsäureanhydrid¹⁾ wurden bei Eiskühlung mit 2—2.3 g Anilin behandelt. Nach Beendigung der Reaction und nach mehrstündigem Erwärmen, wobei die gelbe Masse einen rothbraunen Ton annahm, wurde das mit Alkohol erhitzte Gemisch filtrirt. Das Filtrat bestand meist aus bromwasserstoffsäurem Anilin, während der orangefarbige Niederschlag, aus Alkohol umkrystallisirt, obige Verbindung war. Es sind orange-goldene Blättchen, die bei 192° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen, in siedendem Alkohol und Aether leicht löslich und leicht sublimirbar sind.

0.1677 g Sbst.: 0.3433 g CO₂, 0.0572 g H₂O. — 0.1706 g Sbst.: 21.6 ccm N (21°, 768.1 mm). — 0.1343 g Sbst.: 0.0740 g AgBr.

C₁₆H₁₁BrN₂O₂. Ber. C 55.98, H 3.21, N 8.16, Br 23.32.
Gef. » 55.82, » 3.78, » 7.89, » 23.45.

Da diese Substanz sich in Kalilauge nicht löste, so wurde daraus auf den symmetrischen Bau derselben geschlossen.



Diese Verbindung wurde beim Eindampfen der Mutterlauge der 1. und 2. Verbindung des Anilidobrommaleinsäureanhydridanils erhalten. Hierbei schieden sich gelbe Blättchen aus, die aus Alkohol in kleinen, goldgelben Nadelchen auskrystallisiren und in Aether ziemlich löslich sind.

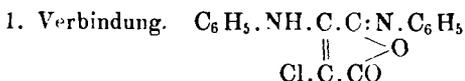
0.1612 g Sbst.: 0.2625 g CO₂, 0.0436 g H₂O. — 0.1795 g Sbst.: 8.0 ccm N (13°, 761 mm). — 0.1683 g Sbst.: 0.1180 g AgBr.

C₁₀H₆BrNO₃. Ber. C 44.77, H 2.61, N 5.22, Br 29.85.
Gef. » 44.44, » 3.05, » 5.10, » 29.83.

¹⁾ Diese Berichte 13, 736 [1880].

Bei dieser Substanz ist also keine Anilbildung, sondern nur Eliminierung des Bromatoms eingetreten.

Anilidochlormaleinsäureanhydridanil.

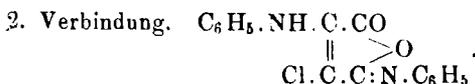


Analog der vorher beschriebenen Bromverbindung wurden 3.7 g Dichlormaleinsäure mit 7.4 g Anilin vereinigt. Die erhaltene Substanz krystallisierte aus heissem Alkohol in grün schillernden Nadelchen, die in Aceton und Chloroform, heissem Alkohol und Aether leicht löslich sind, schwer dagegen in Wasser und Schwefelkohlenstoff. Das Anilid beginnt bei 175° sich zu bräunen und geht bei 188° in eine braune Flüssigkeit über.

0.1858 g Subst.: 0.4397 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1788 g Subst.: 14.1 ccm N (19.5°, 788.5 mm). — 0.1463 g Subst.: 0.0720 g AgCl.

C₁₆H₁₁ClN₂O₂. Ber. C 64.43, H 3.69, N 9.39, Cl 11.91.

Gef. » 64.45, » 3.66, » 9.38, » 12.17.

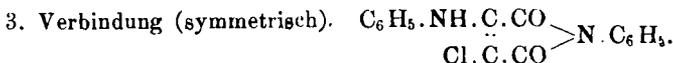


Erhalten als Nebenproduct der ersten Verbindung, krystallisiert in gelben Blättchen, die bei 187° zu einer orangegelben Flüssigkeit schmelzen.

0.1612 g Subst.: 0.3812 g CO₂, 0.0564 g H₂O. — 0.1500 g Subst.: 12 ccm N (20°, 766 mm). — 0.1620 g Subst.: 0.0749 g AgCl.

C₁₆H₁₁ClN₂O₂. Ber. C 64.43, H 3.69, N 9.39, Cl 11.88.

Gef. » 64.50, » 3.88, » 9.26, » 11.43.



Das Anil dieser Constitution wurde anfänglich bei der Darstellung des späterhin beschriebenen Dianilidomaleinsäureanhydrids dadurch erhalten, dass man Anilin von 50–60° Wärme auf Dichlormaleinsäureanhydrid einwirken liess. Neben anderen dunkel gefärbten Substanzen, die sich leicht in Alkohol lösten, entstand auch eine dunkelgelbe Masse, die aus vielem Alkohol nach mehreren Stunden in durchsichtigen, bis 4 cm langen prismatischen Nadeln von orangerother Farbe auskrystallisierten, welche, zerrieben, ein gelbes Pulver bilden. Die Substanz schmilzt bei 190° unzersetzt zu einer hellrothen Flüssigkeit, die wieder unter 190° erstarrt. Als gute Lösungsmittel erwiesen sich Alkohol, Aether und Aceton, weniger gut Benzol und Ligroin.

0.2150 g Sbst.: 0.5064 g CO₂, 0.0870 g H₂O. — 0.1985 g Sbst.: 15.7 ccm N (21.5°, 763.5 mm). — 0.1850 g Sbst.: 0.0912 g AgCl.

C₁₆H₁₁ClN₂O₂. Ber. C 64.43, H 4.69, N 9.38, Cl 11.91.
Gef. » 64.24, » 4.50, » 9.08, » 12.19.

Die Untersuchung der Constitution obiger 3 Anile wurde wie bei den Bromanaloga, durchgeführt.

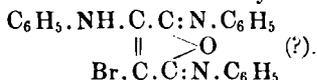
Anilidochlormaleinsäureanhydrid,
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \\ \text{Cl} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \end{array} \text{O}.$$

Bei Darstellung des Anilidochlormaleinsäureanhydridanils No. 1 blieben in der Mutterlauge gelbe Blättchen zurück, die durch Alkohol gereinigt wurden und bei 165° anfangen zu schmelzen; sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1575 g Sbst.: 0.3095 g CO₂, 0.0387 g H₂O — 0.1827 g Sbst.: 10.1 ccm N (20°, 761 mm). — 0.1634 g Sbst.: 0.1033 g AgCl.

C₁₀H₆ClNO₃. Ber. C 53.81, H 2.69, N 6.28, Cl 15.92.
Gef. » 53.59, » 2.73, » 6.36, » 15.64.

Anilidobrommaleinsäureanhydriddianil,



Diese Verbindung, ein dritter Typus von theoretisch möglichen Einwirkungsproducten zwischen Dibrommaleinsäure und Anilin, ist als ein Dianil des Anilidobrommaleinsäureanhydrids anzusprechen, von dem sich auch drei Möglichkeiten voraussehen lassen. Welcher von diesen die vorliegende Verbindung entspricht, konnte nicht ermittelt werden, und die obige Formel ist willkürlich gewählt. Die Substanz entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des späterhin beschriebenen Dianilidomaleinsäuredimethylesters; weshalb ihre Bildungsweise an jener Stelle gezeigt wird.

Sie ist in heissem Alkohol und Aceton ziemlich leicht löslich, in Wasser unlöslich. Das Dianil, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet orangerothe Blättchen, die bei 186° schmelzen.

0.1958 g Sbst.: 0.4597 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1919 g Sbst.: 17.4 ccm N (21°, 765 mm). — 0.1725 g Sbst.: 0.0787 g AgBr.

C₂₂H₁₆ON₃Br. Ber. C 63.15, H 3.87, N 10.04, Br 19.23.
Gef. » 62.92, » 3.97, » 10.30, » 19.41.

Der Bromgehalt des Einwirkungsproductes von Anilin auf Dibrommaleinsäure ist also in diesem Falle schon auf etwa 19 pCt. herabgesunken, und es gelang auch, noch einige wohl charakterisirte Nebenproducte zu fassen, bei denen der Halogengehalt noch um etwa die Hälfte geringer war. Da die Untersuchung dieser Substanzen ihre Einheitlichkeit erwies, so müssen also in

diesem Falle mindestens 2 Mol. Dibrommaleinsäure an der Configuration des neuen Moleküls beteiligt sein. Diese hochmolekularen Verbindungen wurden jedoch als ausserhalb des Rahmens der Untersuchungen liegend, bis auf einige Beispiele nicht näher untersucht. Sie bilden intensiv braune oder braunroth gefärbte, in Alkohol leicht lösliche Pulver, die im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen nur geringes Krystallisationsvermögen zeigen.

Trianilidomonobrom - dimaleinsäureanhydridianil,
 $C_{38}H_{28}BrO_4N_5$,

bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung des später beschriebenen Dianilidomaleinsäureanhydrids. Die Darstellung und Isolirung der Verbindung wird dort beschrieben werden.

Die gereinigte Substanz schmilzt bei 160°. Für ihre Zusammensetzung bestimmend ist der wiederholt festgestellte, ungewöhnlich niedrige Gehalt an Brom (11.46 pCt.) was einem Molekulargewicht von annähernd 700 entspricht. Die genauen Analysenzahlen sind folgende:

0.1900 g Sbst.: 0.4570 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.1904 g Sbst.: 16.2 ccm N (19°, 765 mm).

a) 0.1193 g Sbst.: 0.0321 g AgBr. b) 0.1864 g Sbst.: 0.0501 g AgBr.

$C_{38}H_{28}BrO_4N_5$. Ber. C 65.33, H 4.01, N 10.03, Br 11.46.

Gef. » 65.58, » 4.43, » 9.89, » a) 11.45, b) 11.44.

Die Zusammensetzung entspricht einer Bildungsweise im Sinne der Gleichung



Die zugehörige Chlorverbindung wurde bei der entsprechenden Darstellung des Dianilidomaleinsäureanhydrids erhalten und färbt sich bei 120° braunschwarz.

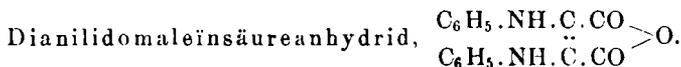
0.1448 g Sbst.: 0.0300 g AgCl.

$C_{38} H_{28} Cl O_4 N_5$. Ber. Cl 5.40. Gef. Cl 5.12.

Weiterhin wurde eine Substanz analysirt, die bei der Darstellung des Dianilidoesters erhalten wurde von der Zusammensetzung 2 Dichlormaleinsäureester + 4 Anilin — 3 Mol. Salzsäure — 2 Methylalkohol.

0.1477 g Sbst.: 0.0350 g AgCl.

$C_{34} H_{20} Cl_2 N_4$. Ber. Cl 5.86. Gef. Cl 5.69.



2.3 g Anilin von 60° wurden auf 2.56 g Dibrommaleinsäureanhydrid gegossen. Unter starkem Erhitzen verwandelte sich das Reactionsproduct in eine braunschwarze, aufgeblähte Masse; kochte man diese mit vielem Alkohol, so blieb eine sehr geringe Menge kleiner, schmutzig-gelber Klumpen zurück. Diese wurden durch Erwärmen

mit stets neuen Mengen Alkohol gereinigt und schliesslich durch langes Kochen mit absolutem Alkohol und langsames Abkühlen umkrystallisirt. Die qualitative Analyse ergab, dass hier eine stark stickstoffhaltige und kaum noch bromhaltige Substanz vorlag.

a) 0.1026 g Sbst.: 0.0065 g AgBr. — b) 0.1350 g Sbst.: 0.0076 g AgBr.

$C_{16}H_{12}N_2O_3$. Ber. Br 0.00. Gef. a) Br 2.68, b) Br 2.30.

Die Substanz schmolz nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 225–230° und bildete goldgelbe, glänzende Blättchen, die aber immer noch nicht ganz rein und einheitlich waren, wie folgende Gesamtanalyse zeigte:

0.1216 g Sbst.: 0.3090 g CO_2 , 0.0503 g H_2O . — 0.1607 g Sbst.: 13.4 ccm N (21°, 743 mm) — 0.1658 g Sbst.: 0.0086 g AgBr.

$C_{16}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 68.57, H 4.29, N 10.00, Br 0.00.
Gef. » 68.61, » 4.59, » 9.30, » 1.34.

Die gefundenen Werthe kommen mithin den gesuchten sehr nahe, und es war klar, dass die gesuchte Verbindung in etwas verunreinigter Form vorlag. Und zwar liessen sich in dem gereinigten Reactionsproducte deutlich 3 Substanzen erkennen:

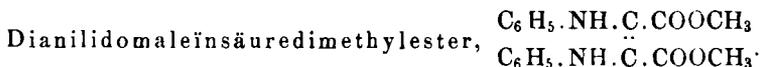
1. bromwasserstoffsäures Anilin,
2. eine braune Substanz,
3. eine gelbe Substanz.

Beim Behandeln mit vielem Wasser geht das Anilimbromhydrat in Lösung; die braune Substanz ist das vorher beschriebene Trianilidobromdimaleinsäureanhydriddianil. Es entstand in weitaus grösserer Menge als die gesuchte Dianilidoverbindung (Substanz 3); diese beiden Verbindungen lassen sich nur sehr schwierig völlig voneinander trennen. Man erhält die gesuchte Verbindung in höherer Ausbeute, wenn man Substanzen und Gefässe vorwärmt und beim Vereinigen der Componenten kräftig rührt. Die entstandene rothbraune Masse wurde mit Wasser gewaschen, auf Thon getrocknet und alsdann durch Methylalkohol solange gereinigt, bis nur noch Spuren von Halogen nachweisbar waren. Nach weiterem 3-maligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, wobei die Substanz durch schnelles Abkühlen als gelbes Pulver ausfiel, zeigte sie sich völlig halogenfrei. Sie schmolz bei 231° zu einer rothen Flüssigkeit, wurde jedoch bei 228° schon dunkel. Das Anhydrid ist in heissen Lösungsmitteln beträchtlich löslicher als in kalten; ziemlich löslich in Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff; schwerer in Alkohol und Aether, wenig löslich in Benzol und Ligroin.

0.1890 g Sbst.: 0.4733 g CO_2 , 0.0800 g H_2O . — 0.1852 g Sbst.: 16.4 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 68.57, H 4.29, N 10.00.
Gef. » 68.40, » 4.69, » 10.28.

Nach vielen Versuchen ergab sich folgende Methode als vortheilhaft. 2.56 g Dibrommaleinsäureanhydrid (oder 1.67 g Dichlor . . .) werden fein gepulvert mit 3.8 g Anilin von 100—120° unter Rühren übergossen und im Glycerinbade nach einiger Zeit auf 130—140° erhalten. Das schokoladenbraune Product wird wie vorher am Rückflusskühler mit Alkohol gekocht und gereinigt.



Neben den Versuchen mit dem Anhydrid der Dihalogenmaleinsäuren wurden auch solche mit ihrem neutralen Ester unternommen in der Absicht, den Dianilidoester darzustellen und auf Indigo zu verarbeiten.

Nach vielfachen Versuchen wurden folgende Bedingungen eingehalten. 6.04 g Dibrommaleinsäuredimethylester wurden mit 7.6 g siedendem Anilin übergossen und im siedenden Wasserbade längere Zeit erhitzt. Nach einigen Stunden hatte sich die Flüssigkeit in einen rothen Brei umgewandelt, der mit Aether aufgenommen wurde. Das entstandene bromwasserstoffsaurer Anilin wurde abfiltrirt und das frei im Filtrate noch vorhandene Anilin mit salzsäurehaltigem Wasser entfernt. Wurde die ätherische Lösung verdampft, so blieb ein rothes Oel zurück, welches anfänglich für den gesuchten Ester gehalten und analysirt wurde. Das gleiche Product wurde aus der Dichlormaleinsäure dargestellt, die sich jedoch nicht so reactionsfähig erwies, wie die Bromverbindung.

Analyse der aus dem Dichlormaleinsäureester entstandenen Substanz:

0.2048 g Sbst.: 0.4287 g CO₂, 0.0995 g H₂O. — 0.2023 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 765.5 mm). — 0.2424 g Sbst.: 0.1008 g AgCl.

Ester, C₁₈H₁₈N₂O₄. Ber. C 66.26, H 5.52, N 8.58, Cl 10.00.

Rothes Oel. Gef. » 57.00, » 5.39, » 6.64, » 10.28.

Es war somit klar, dass das rothe Oel nicht die gesuchte Verbindung war. Doch war sie darin enthalten.

Nach wiederholten Versuchen wurde so verfahren, dass man das Oel längere Zeit stehen liess; unterdessen wurde es dunkler, es schieden sich allmählich auch Krystalle aus in schönen, gelblichen Prismen. Andererseits kann man auch das Oel mit Aether behandeln und den gelben Niederschlag aus warmem Alkohol umkrystallisiren.

0.1846 g Sbst.: 0.4512 g CO₂, 0.0831 g H₂O. — 0.1644 g Sbst.: 11.8 ccm N (15.5°, 763.4 mm).

C₁₈H₁₈N₂O₄. Ber. C 66.26, H 5.52, N 8.58.

Gef. » 66.65, » 5.31, » 8.49.

Der reine Ester schmilzt bei 172° zu einer hellrothen Flüssigkeit, ist ziemlich löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether; sehr gute Lösungsmittel sind Chloroform und Aceton.

Dianilidomaleïnsaures Natrium, $C_{16}H_{12}N_2O_4Na_2$.

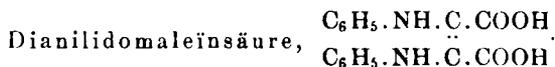
2.81 g in Alkohol aufgeschlämmtes Dianilidomaleïnsäureanhydrid wurden mit Natriumalkoholat (durch Auflösen von 0.461 g Natrium in vielem Methylalkohol) übergossen und auf 60° erwärmt. Die durch geringe Zersetzungen meist etwas trübe Flüssigkeit wurde nach Filtration zur Prüfung auf etwa noch vorhandenes Anhydrid mit Wasser versetzt. Die alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei sich das Natriumsalz als reines, hellgelbes Salz abschied.

0.2622 g Stbst.: 0.1129 g Na_2SO_4 .

$C_{16}H_{12}N_2O_4Na_2$. Ber. Na 13.46. Gef. Na 13.91.

Das gelblichweisse Salz löst sich leicht in Wasser sowie in vielem Alkohol.

Durch Kali- oder Natron-Lauge liess sich das Anhydrid nur schwierig aufspalten.



Diese Säure von saurem und gleichzeitig basischem Charakter ist also in Alkalien wie in Mineralsäuren löslich. Zur Ueberführung des Natriumsalzes in die freie Säure ist deshalb ein Ueberschuss von Mineralsäuren zu vermeiden und besser (die schwächere) Essigsäure zu verwenden. 3.42 g einer Natriumsalzlösung werden mit 2.4 g 50-procentiger, reiner Essigsäure übergossen; sogleich fällt die Dianilidomaleïnsäure in gelbweissen Flocken aus; sie werden aus Alkohol unkrystallisirt.

0.1845 g Stbst.: 0.4351 g CO_2 , 0.0809 g H_2O . — 0.1611 g Stbst.: 13.5 ccm N (19° , 759 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O_4$. Ber. C 64.43, H 4.69, N 9.39.
Gef. » 64.30, » 4.90, » 9.24.

Der Schmelzpunkt der Säure ist unscharf, da sie sich bei ungefähr 140° orangeroth färbt und, einen Augenblick flüssig, sofort wieder fest wird. Ungefähr bei 175° tritt unter Bräunung Zersetzung ein: es liegt hier ein theilweiser Uebergang in das Anhydrid vor. Die Säure ist in Aceton sehr löslich, in Alkohol leicht, in Aether und Chloroform schwer löslich, noch schwerer in Wasser.

Dianilidomaleïnsaures Silber, $C_{16}H_{12}N_2O_4Ag_2$.

2.78 g dianilidomaleïnsaure Natriumlösung wurde mit 3.40 g wässrigen Silbernitrats behandelt. Der gut ausgewaschene, weisse Niederschlag wurde getrocknet und 0.2573 g Substanz verascht und gegläht.

Erhalten 0.1096 g Silber.

$C_{16}H_{12}N_2O_4Ag_2$. Ber. Ag 42.20. Gef. Ag 42.59.

Das Salz wird durch Belichtung dunkelbraun, ist nicht explosiv. Ferner giebt das Natriumsalz mit den meisten Metallsalzen, wie Calciumchlorid, Bleiacetat, Nickelsulfat etc., Fällungen.

1. Indigoblau aus Dianilidomaleïnsäure-dimethylester.

R. Blank¹⁾ konnte den Anilidomalonsäureester durch einfaches Erhitzen in den Indoxylsäureester überführen. Es war zu erwarten, dass auch der vorliegende Dianilidomaleïnsäureester auf gleiche Weise Ringschluss zu Indigo ergeben würde. Die Bedingungen hierzu konnten aber bis jetzt noch nicht gefunden werden; die Versuche werden noch fortgesetzt. Der Ringschluss konnte jedoch durch die Schmelze erzielt werden. Hierbei erleidet zweifellos das Molekül eine Reduction bezw. sogar eine vorübergehende Spaltung in zwei Moleküle Indoxyl, da der blaue Farbstoff sich erst beim Auflösen der Schmelze durch Oxydation an der Luft bildet.

In einem Silbertiegel wurden 0.5 g des Esters und ca. 2.5 g trocknes Kalihydrat über freier Flamme geschmolzen. Nach dem Erkalten wurde der Tiegelinhalt in Eiswasser gelöst, es trat Blaufärbung ein, die sich beim Durchleiten eines Luftstromes stark vermehrte. Die Ausbeute war bei dieser Arbeitsweise nur eine sehr geringe; immerhin war sie besser, als bei den anfänglichen Versuchen, im Glycerinbade bei 320° den Schmelzprocess auszuführen, da hierbei überhaupt keine Reaction eintrat. Die Versuche zur Erzielung besserer Ausbeute wurden nunmehr dadurch fortgesetzt, dass man den Ester mit Aetzkali und Alkoholat (nach Fabrik Heyden loc. cit.) in verschiedenen Mengenverhältnissen bei 250–300° verschmolz, ohne indessen ein günstigeres Resultat zu erzielen.

2. Indigoblau aus dianilidomaleïnsaurem Natrium.

Weit besser eignete sich zur Ueberführung des Dianilidomaleïnsäuredimethylesters und des dianilidomaleïnsauren Natriums eine Schmelze mit dem von der Gold- und Silber-Scheideanstalt empfohlenen

¹⁾ Diese Berichte 31, 1812 [1898].

Natriumamid. Durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Privatdocenten Dr. Arthur Rosenheim erhielten wir ein durchaus gutes Präparat genannter Firma (anfänglich führten die Versuche in Folge der schlechten Beschaffenheit von käuflichem Amid zu keinem Ziele).

In eine Retorte oder besser noch in ein starkwandiges Reagensglas mit Glasmantel, welche in ein Paraffinbad tauchen, giebt man 1.5 g fein gepulvertes, völlig trocknes Natriumamid, dem man eine geringe Menge Kaliumhydroxyd zufügt. Zweckmässig wird das Reagensglas schon vorher auf etwa 100° erwärmt und dann rasch bis auf 200° erhitzt. Innerhalb weniger Minuten trägt man alsdann unter stetem Rühren 0.5 g des Natriumsalzes ein; nach 5—6 Minuten ist die Schmelze gewöhnlich fertig; am sichersten ist es, wenn während dessen Proben gezogen werden; auch lässt sich das Ende der Reaction an einer verminderten Ammoniakgasentwicklung erkennen. Der fertigen Schmelze setzt man vorsichtig Wasser zu, da anderenfalls noch unverändertes Amid in Folge allzu heftiger Reaction mit Wasser das Gefäss zertrümmern würde. Das wie oben erhaltene Indigoblau wurde abgenutscht und darauf mit verschiedenen Reagentien gewaschen: zuerst mit verdünnter Salzsäure, darauf mit Wasser, Alkohol, Pyridin, dann wieder mit Alkohol und schliesslich mit Aether. Die anfänglich schmutzigblaue Farbe nahm durch das Waschen die kupferroth-blaue Farbe reinen Indigos an.

Der so erhaltene Indigo wurde nach verschiedenen Richtungen hin untersucht. In Paraffin löste er sich mit purpurrother Farbe, in Schwefelsäure mit gelbgrünem Tone, welcher beim Erwärmen durch Sulfonsäurebildung blau wurde. Der Dampf war feurig roth mit einem Stich in's Violette; die Indigolösung zeigten die charakteristischen Absorptionsstreifen in der Nähe der D-Lin.

Die Ausbeute an Indigo ist sehr variabel und meist noch wenig befriedigend. Sie hängt zweifellos von mancherlei Umständen und Zufällen ab, die bei der Kostbarkeit des Materials noch nicht festgestellt werden konnten.

Berlin, Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule.