

311. A. Wohl und C. H. Lips: Zur Kenntnis der Oxalessigsäure.

(Eingegangen am 15. April 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Als Ausgangspunkt für die nachstehend beschriebenen Versuche diente das Pyridinsalz des Oxymaleinsäure-anhydrids, das nach der Vorschrift von Wohl und Österlin (l. c.) dargestellt wurde. Das Salz läßt sich durch Lösen bei ca. 30° und nachheriges starkes Kühlen aus Pyridin umkrystallisieren. Die so erhaltene schneeweiße Verbindung (Schmp. 108°) wurde über Calciumchlorid im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Nach anderthalb Tagen war sie leicht gelb gefärbt und schmolz bei 106°. Zersetzung des Pyridinkörpers mit 12-prozentiger Schwefelsäure lieferte Oxymaleinsäure, mit 30-prozentiger Schwefelsäure Oxyfumarsäure.

Dibenzylaminsalz der Oxalessigsäure.

Eine absolut-alkoholische Lösung von 0.4 g (0.003 Mol.) Oxyfumarsäure wurde mit einer ebenfalls absolut-alkoholischen Lösung von 0.78 g (0.004 Mol.) Dibenzylamin zusammengebracht. Durch Reiben mit einem Glasstab tritt sofort Krystallisation ein. Nun wird von der Mutterlauge abgesaugt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen. In kaltem, absolutem Alkohol ist die Verbindung so gut wie unlöslich. Versuche, sie aus warmem Alkohol umzukrystallisieren, mißlingen, da dabei Zersetzung eintrat. Aus Aceton hingegen erhält man die Verbindung leicht rein. So umkrystallisiert, stellt sie eine rein weiße Krystallmasse dar, welche nach dem Trocknen in vacuo unter heftiger Entwicklung von Kohlensäure bei 127—128° schmilzt. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.2827 g Sbst.: 11.4 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{18}H_{19}O_5N$. Ber. N 4.27. Gef. N 4.59.

Es wurde also nur ein Mol. Dibenzylamin gebunden. Um zu sehen, ob nicht auch eine Verbindung mit zwei Äquivalenten dieser Base erhalten werden könne, haben wir folgenden Versuch angestellt: Zu einer Lösung von 0.16 g (0.0005 Mol.) des Salzes in heißem Aceton wurde 0.1 g (0.0005 Mol.) Dibenzylamin in wenig Aceton gebracht. Nach Abkühlen und teilweisem Verdunsten des Lösungsmittels wurden feine, weiße Nadeln erhalten, welche nach dem Trocknen in vacuo den Schmp. 127—128° zeigten. Eine Mischung dieses Produktes mit dem oben erhaltenen änderte den Schmelzpunkt nicht im geringsten. Dieser Versuch zeigt, daß nur ein Äquivalent Dibenzylamin von der zweibasischen Oxyfumarsäure gebunden wird.

Nach Feststellung, daß sowohl schwefelsaures wie auch salzsaures Dibenzylamin in absolutem Äther unlöslich sind, wurde ein Teil des

Dibenzylaminsalzes der Oxyfumarsäure mit 5-fachnormaler Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Das unlösliche salzsaure Dibenzylamin wurde abfiltriert und das Filtrat mit alkoholfreiem Äther extrahiert. Der Äther wurde unter gelindem Erwärmen verdunstet und der Rückstand aus Aceton unter Zusatz von Benzol umkrystallisiert. Er erwies sich als Oxymaleinsäure. Die Oxyfumarsäure wird also bei der Salzbildung umgelagert.

Es wurden 0.26 g (0.002 Mol.) Oxymaleinsäure in ca. 3 ccm absolutem Alkohol mit 0.4 g (ca. 0.002 Mol.) Dibenzylamin in etwa 1 ccm absolutem Alkohol zusammengebracht, und durch Reiben mit einem Glasstab die Krystallisation eingeleitet. Durch Auswaschen mit absolutem Alkohol und Umkrystallisieren aus Aceton wurden weiße Nadeln vom Schmp. 127—128° erhalten. Da auch eine Mischung gleicher Teile dieses und des oben dargestellten Salzes ebenfalls bei 127—128° schmolz, so müssen sie identisch sein.

Ein Teil dieses Salzes wurde mit 2 $\frac{1}{2}$ -fachnormaler Schwefelsäure in der Kälte versetzt und dann die Flüssigkeit mit absolutem (alkoholfreiem) Äther extrahiert. Die ätherische Lösung lieferte beim Verdunsten die Oxymaleinsäure zurück.

Versuche zur Darstellung des Oxymaleinsäure-anhydrids.

5.79 g (0.03 Mol.) Pyridinkörper wurden in einem Rundkolben in 30 ccm absolutem Äther von -15° suspendiert und dazu 5.4 ccm (0.03 Mol.) 5.5-n. absolut-ätherische Salzsäure auf einmal gebracht. Die Pyridinverbindung klumpt sich auf Zusatz der Salzsäure. Es wurde tüchtig geschüttelt, wobei die schmierige Substanz zum Teil in Lösung ging. Die Reaktionstemperatur wurde durch wiederholtes Eintauchen des Kolbens in Kältemischung sehr tief gehalten und Feuchtigkeit durch Verschließen des Kolbens ausgeschlossen. Der ätherische Extrakt ist vollkommen farblos. In vacuo, über Schwefelsäure, hinterbleibt nach Verdunstung des Äthers ein fast farbloser Sirup, der, an die Luft gebracht, sich als außerordentlich hygroskopisch erweist. Mit ein paar Tropfen Wasser angefeuchtet und ganz schwach erwärmt, tritt plötzlich Krystallisation ein. Die Krystalle wurden in wenig heißem Aceton gelöst, dann heißes Benzol bis zur beginnenden Trübung zugefügt. Die nach dem Erkalten erhaltenen Krystalle erwiesen sich als Oxymaleinsäure.

Es gelang damals nicht, das Anhydrid aus einem Lösungsmittel krystallisiert zu erhalten. Um es zur Analyse zu bringen, wurde die ätherische Lösung in einem Wägegläschen über Phosphorpentoxyd in vacuo verdampft. Der Rückstand konnte aber nicht auf konstantes Gewicht gebracht werden, weil sich die Masse unter Braunfärbung langsam zersetzte.

Oxymalein-anilsäure.

2 g (ca. 0.01 Mol.) Pyridinkörper werden unter Rühren portionsweise in eine auf -20° gekühlte Lösung von 4 ccm (ca. 0.04 Mol.) Anilin in 5 ccm absolutem Alkohol gebracht. Dabei darf die Temperatur der Flüssigkeit nicht über -15° steigen, da sonst Gasentwicklung beginnt. Ein Überschuß von Anilin muß angewandt werden, um die Reaktion schnell einzuleiten. Der Pyridinkörper löst sich dann fast momentan. Die klare Flüssigkeit wird rasch in 16 ccm 5-fachnormale Salzsäure (zweimal die theoretische Menge) gegossen und durch sofortiges Schütteln für eine schnelle Vereinigung der Säure mit den Basen gesorgt. Wird rasch genug gearbeitet, dann tritt keine Zersetzung dabei ein, und das Reaktionsprodukt fällt als eine voluminöse, weiße Masse aus, die beim Stehen krystallinisch wird. Dieselbe wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat mit Silbernitrat kein Chlor mehr nachgewiesen werden kann. Dann wird das Anilid im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 60 % der Theorie. Das Rohprodukt ist fast weiß, mit einem Stich ins Gelbe, und schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei $112-113^{\circ}$.

Nimmt man statt absolutem Alkohol absoluten Äther, so dauert die Reaktion etwas länger. Man muß dann rühren, um den Pyridinkörper in Lösung zu bringen. Letztere wird hierbei nicht ganz klar. Diese Lösung wird schnell in die unter 0° gekühlte Salzsäure gegossen, noch etwas Äther hinzugefügt und nun gut geschüttelt. Die Flüssigkeit wird mit ca. 150 ccm alkoholfreiem Äther ausgezogen. Der Äther wird im Vakuum bei ca. 30° verdampft, der Rückstand im Vakuumexsiccator getrocknet. Schmelzpunkt und Farbe sind dieselben wie bei oben beschriebenem Präparat. Die Ausbeute ist aber etwas höher. Bei Verarbeitung einer größeren Menge wurden einmal 74 % der Theorie erhalten. Aus viel siedendem Benzol umkrystallisiert, zeigt die Substanz denselben Schmelzpunkt, $112-113^{\circ}$, obwohl das Anilid nun schneeweiß ist. Beim Umkrystallisieren aus Aceton sowie aus warmem, absolutem Alkohol wird der Schmelzpunkt um einige Grade erniedrigt; ob es sich dabei um beginnende Zersetzung oder Umlagerung handelt, ist nicht untersucht worden.

0.1803 g Sbst.: 0.3864 g CO_2 , 0.0778 g H_2O . — 0.1935 g Sbst.: 11.8 ccm N (21° , 756.5 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_1\text{N}$. Ber. C 57.97, H 4.35, N 6.77.

Gef. » 58.45, » 4.79, » 6.91.

Ein Kubikzentimeter einer 1-prozentigen, wäßrig-alkoholischen Lösung der Anilidsäure gab mit einem Tropfen Eisenchloridlösung sofort eine tiefdunkelrote Färbung.

Natriumsalz der Oxymalein-anilsäure.

Wenn man die ätherische, das Reaktionsprodukt des Pyridin körpers mit Anilin enthaltende Flüssigkeit in gut gekühlte normale Natronlauge, auf obige Mengen 12 ccm, fließen läßt, dann setzt sich am Boden des Gefäßes eine braungelbe, schmierige Masse ab. Diese wird erst mit Äther extrahiert, bis das meiste Anilin entfernt ist, dann mit einer Mischung gleicher Volumina absoluten Alkohols und absoluten Äthers übergossen und darin geknetet. Dabei wird sie körnig und fast farblos; Ausbeute etwa 87 % der Theorie. Das Salz ist etwas löslich in absolutem Alkohol und in 20 Teilen Wasser von 22°. Es schmilzt bei 156—158° unter Zersetzung.

Wird die fertige Anilsäure mit *n*-Natronlauge in der Kälte neutralisiert, so ist das entstehende Salz mit dem oben beschriebenen identisch. 0.5 g (ca. 0.0025 Mol.) Oxymaleinanilsäure werden in eine gut gekühlte Lösung von 2.5 ccm *n*-Natronlauge (0.0025 Mol.) in 10 ccm absolutem Alkohol gebracht. Es wurde gerührt bis die Anilsäure in Lösung gegangen war. Bei weiterem Rühren trat plötzlich Krystallisation ein.

Oxyfumar-anilsäure.

1 g (ca. 0.005 Mol.) Pyridinkörper wird zu einer auf —20° gekühlten Lösung von 2 ccm (ca. 0.02 Mol.) Anilin in 5 ccm absolutem Alkohol gebracht. Die Lösung wird durch Umrühren mit dem in der Flüssigkeit befindlichen Thermometer beschleunigt. Die klare Flüssigkeit wird dann in einen Überschuß, ca. 10 ccm, gut gekühlter 10-fach normaler Schwefelsäure geschüttet und dann kräftig umgeschüttelt, damit das freie Anilin und das Pyridin möglichst rasch unschädlich gemacht werden. Die gesamte Flüssigkeit nebst ausgeschiedenem Anilid wird mit Äther extrahiert, dieser im Vakuum bei ca. 30° verdampft und der Rückstand mit wenig Wasser übergossen, von diesem abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Das beinahe farblose Produkt schmilzt bei 141—142° unter Zersetzung. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Auch diese Säure kann aus Benzol umkrystallisiert werden. Aceton erniedrigt den Schmelzpunkt beträchtlich.

0.1894 g Sbst.: 11.2 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{10}H_9O_4N$. Ber. N 6.77. Gef. N 6.61.

Ein Kubikzentimeter einer 1-prozentigen, wäßrig-alkoholischen Lösung dieser Anilsäure gab mit einem Tropfen Eisenchloridlösung sofort eine tiefdunkelrote Färbung.

Umlagerung der beiden Anilsäuren ineinander.

Oxymalein-anilsäure in Oxyfumar-anilsäure.

0.5 g (0.0025 Mol.) Oxymaleinanilsäure wurden bei -20° unter Zugabe von 0.7 ccm Anilin in einer Mischung von 6 ccm absolutem Äther und 9 ccm absolutem Alkohol in Lösung gebracht. Die Zugabe des Anilins erfolgte, weil die freie Säure bei so tiefer Temperatur in Alkohol-Äther-Mischung sehr schwer, das Anilinsalz aber leicht löslich ist. Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde die Flüssigkeit in einem Überschuß von 10-fachnormaler Schwefelsäure (0.85 ccm statt 0.75 ccm), welche auf -15° gekühlt war, geschüttet und sofort mit etwa 40 ccm Äther extrahiert. Der Äther wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdampft und der Rückstand auf eine Tonplatte gestrichen, um ihn von anhaftendem Wasser zu befreien, und dann im Vakuum-exsiccator getrocknet. Die so erhaltene, fast farblose Verbindung schmilzt bei $141-142^{\circ}$ unter stürmischer Zersetzung. Es ist also die angewandte Oxymaleinanilsäure durch die Schwefelsäure in Oxyfumar-anilsäure umgelagert worden.

Oxyfumar-anilsäure in Oxymalein-anilsäure.

In eine auf -20° gekühlte Lösung von 0.3 ccm (ca. 0.003 Mol.) Anilin in 2 ccm absolutem Alkohol werden 0.2 g (0.001 Mol.) Oxyfumar-anilsäure gebracht. Die entstandene klare Lösung wird in einen Überschuß von 5-fachnormaler Salzsäure (2.5 ccm) geschüttet. Das durch Extrahieren mit Äther gewonnene Reaktionsprodukt schmolz bei 119° . Einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol brachte den Schmelzpunkt auf $112-113^{\circ}$. Es ist also die Oxyfumar-anilsäure durch Salzbildung in die Oxymaleinanilsäure umgelagert worden und durch Anwendung schwächerer Mineralsäure beim Freimachen der Säure die Rückumlagerung derselben in die fumaroide Form vermieden worden.

Spaltung der Oxyfumar-anilsäure und der Oxymalein-anilsäure.

Bei der Darstellung der Oxymaleinanilsäure tritt, wenn man die Temperatur der klaren Lösung langsam steigen läßt, bei -13° Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung ein.

Zu folgenden Versuchen wurde ein gewöhnliches Reagenzglas mittels eines passenden Korkes in einem weiteren Reagenzglas so befestigt, daß es überall ungefähr gleich weit von den Wandungen entfernt war. Der Zwischenraum wurde mit absolutem Alkohol ausgefüllt. Das geschah, um das Gefäß ohne wesentliche Temperaturänderung der Reaktionsmasse kurze Zeit aus der Kältemischung herausheben zu können.

0.5 g (0.0025 Mol.) Oxymaleinanilsäure wurden in eine auf -20° gekühlte Lösung von 0.7 ccm (0.0075 Mol.) Anilin in 1.3 ccm absolutem Alkohol gebracht. Hierbei entsteht keine Kohlensäureentwicklung. Läßt man die Lösung langsam auf -13° kommen, so beginnt die Zersetzung, wie die, allerdings sehr langsame, Gasentwicklung anzeigt. Bei -10° wird dieselbe ausgeprägter und nimmt an Stärke zu, bis bei 0° eine regelmäßige, starke Entwicklung von Kohlensäure eintritt.

Bei sehr verdünnten Lösungen, und wenn ein großer Überschuß von Anilsäure vorhanden ist, findet selbst bei Zimmertemperatur noch keine sichtbare Entwicklung von Kohlensäure statt. Wenn aber ein Überschuß von Anilin in nicht zu verdünnter Lösung angewandt wird, so tritt sofort Kohlensäureentwicklung ein.

0.4 g Oxymaleinanilsäure wurden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst. Ein Kubikzentimeter dieser Lösung enthält 0.04 g = 0.0002 Mol. 1 ccm Anilin wurde mit absolutem Alkohol auf 10 ccm gebracht; davon enthält 1 ccm 0.1 g Anilin = ca. 0.001 Mol., ein Tropfen etwa 0.000033 Mol. Ein Tropfen davon zu einem Kubikzentimeter der Lösung der Oxyanilsäure, also etwa im Verhältnis von 1 : 6, gibt bei Zimmertemperatur gar keine Gasentwicklung. Selbst 1 ccm dieser Anilinlösung, das Fünffache der Theorie, brachte keine sichtbare Zersetzung hervor. 1 ccm reines Anilin wurde nun zu 1 ccm der Oxyanilsäurelösung getan; sofort trat Gasentwicklung auf. Die anilinfreien Lösungen der Oxymaleinanilsäure und der Oxyfumaranilsäure können bis etwa zu ihrem Siedepunkt erwärmt werden, ehe Zersetzung eintritt.

Oxymalein-dibenzylamidsäure.

1 g (ca. 0.005 Mol.) Pyridinkörper wurden zu einer Lösung von 2 g (ca. 0.01 Mol.) Dibenzylamin in 10 ccm absolutem Alkohol gebracht. Erst bei gelindem Erwärmen tritt sichtbare Einwirkung der Reagenzien aufeinander ein. Hierbei entwickelt sich Kohlensäure, während die Pyridinverbindung in Lösung geht. Das Gemisch wird bei etwa $60-70^{\circ}$ gehalten, bis die Gasentwicklung aufhört. Nun wird es zu 5 ccm 5-n. Salzsäure (das Zweieinhalbfache der Theorie) gegeben. Wird weniger Salzsäure angewandt, so löst sich der ausfallende Niederschlag sofort wieder. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und dann mit alkoholfreiem Äther extrahiert. — Salzsäures Dibenzylamin ist in Alkohol leicht löslich, aber unlöslich in absolutem Äther. — Die ätherische Lösung wird verdunstet und das zurückbleibende Öl mit warmem Ligroin aufgenommen, wodurch Spuren von Pyridin entfernt werden. Durch Reiben mit einem Glasstab wird das Öl unter Ligroin fest. Das Rohprodukt wird zweimal aus siedendem Benzol umkrystallisiert. So erhält man eine schneeweiße Verbindung, welche bei 147° unter starker Zersetzung und Gasentwicklung schmilzt. In Aceton ist sie leicht löslich.

0.1810 g Subst.: 0.4605 g CO₂, 0.0919 g H₂O. — 0.2017 g₂Subst.: 7.8 ccm N (18.5°, 762 mm).

C₁₈H₁₇O₄N. Ber. C 69.45, H 5.47, N 4.50.

Gef. » 69.40, » 5.64, » 4.47.

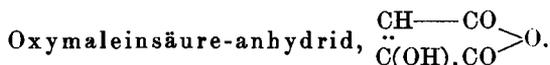
Aus diesen Zahlen, wie daraus, daß sich die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur in verdünntem Alkali und in Ammoniak leicht löst und durch Ansäuern unverändert gefällt wird, sowie aus ihrem Verhalten beim Schmelzpunkt kann man mit Sicherheit schließen, daß das Dibenzylhalbamid der Oxymaleinsäure vorliegt.

Die Entwicklung von Kohlensäure zu Beginn der Reaktion, die ein Derivat der Brenztraubensäure hätte erwarten lassen, beruht wohl auf teilweiser Zersetzung des Oxymaleinsäurederivates. Das Brenztraubensäurederivat konnte aber nicht isoliert werden. Wird das Dibenzylamid in wäßrigem Alkohol suspendiert und dieser bis zum Siedepunkt erhitzt, so tritt Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure ein.

312. A. Wohl und W. Freund:

Über das Anhydrid und Anil der Oxy-maleinsäure.

[Mitteil. aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingegangen am 15. April 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)



Das Pyridinsalz des Anhydrids, das Wohl und Österlin (l. c.) aus Diacetylweinsäureanhydrid gewonnen haben, läßt sich in das freie Anhydrid überführen, wenn die Zerlegung mittels Salzsäure unter peinlichsten Ausschluß von Wasser erfolgt.

Alle Gefäße sind vorher sorgfältig im Trockenschranke zu trocknen und Operationen, bei denen der Zutritt der feuchten Luft nicht zu vermeiden ist, möglichst rasch auszuführen. In einer mit Gummikappe versehenen Stöpselflasche von 500 ccm werden 20 g Pyridinkörper und einige Glastperlen mit etwa 80 ccm absolutem Äther durchgemischt, in einer Kältemischung abgekühlt und die theoretische Menge absolut-ätherischer Salzsäure (3.777 g HCl) auf einmal zugefügt; dabei klumpt die Pyridinverbindung zusammen. Es wird 2 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt und die ätherische Lösung dann von der schmierigen Masse rasch in einen Scheidetrichter abgegossen, der oben mit einem Chlorealciumrohr zu verschließen ist. Mittels einer durchlochten Gummikappe ist das Ablaufrohr mit einem