

Über Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Citraconanils.

Von **Th. Morawski** und **J. Klaudy**.

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1887.)

Im LXXVII. Bande der Annalen der Chemie, S. 277, beschrieb Gottlieb das von ihm bei Einwirkung von Citraconsäure auf Anilin erhaltene Citraconanil und das Citraconjodanil. Das letztere wurde dargestellt durch Einwirkung von Citraconsäure auf Parajodanilin. Am Schlusse seiner Abhandlung spricht Gottlieb die Ansicht aus, dass es kaum zu bezweifeln sei, dass auch Chlor-, Brom- und Nitranilin ganz ähnliche Resultate geben müssten. Um zu Halogensubstitutionsproducten zu gelangen, konnte aber auch der Weg eingeschlagen werden, dass man auf Citraconanil Halogene einwirken lässt und versuchten wir es auf diese Weise zu derartigen Verbindungen zu gelangen. Die Einwirkung von Cl und Br war auch besonders deshalb von Interesse, weil sich unmittelbar die Frage aufwarf, ob die genannten Elemente leichter auf dem Citraconsäurerest oder substituierend auf die Wasserstoffatome des Anilins einwirken würden.

Citraconanil und Chlor.

Reines Citraconanil wurde in viel Wasser (10 Grm. in 500 CC. Wasser) vertheilt und solange Chlor eingeleitet, bis über Nacht die Flüssigkeit den Geruch nach freiem Chlor beibehalten hatte. Die feinen Nadeln des Citraconanils verwandeln sich dabei in eine etwas krümliche, zähe Masse, die beim Auswaschen auf dem Filter mehr oder weniger zusammenbäckt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde die Substanz in heissem Alkohol gelöst und die Lösung abkühlen gelassen. Es schied sich nun in feinen Nadeln eine schön weisse Verbindung ab, welche im

getrockneten Zustande atlasartigen Glanz zeigte. Aus dem Filtrate wurde durch Abdampfen wohl noch eine kleine Menge derselben Verbindung erhalten, jedoch verfärbte sich diese Flüssigkeit allmählig in dunkelroth und gab einen dickflüssigen Rückstand. Durch Destillation dieses Rückstandes mit Wasser wurde ein öliges Destillat erhalten, welches nach allen seinen Eigenschaften als eines der flüssigen Chloraniline sich erwies. Es geht hieraus hervor, dass bei der Einwirkung des Chlors auf Citraconanil theilweise Zerlegung desselben stattfindet. Die Hauptmenge des Citraconanils war aber doch in das obenerwähnte, nadelförmig krystallisirende Product übergegangen. Um dieses zu reinigen wurde ein wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol vorgenommen bis der ursprünglich von einer Krystallisation zur anderen zunehmende Schmelzpunkt bei 114, 5° constant wurde. Auch durch vorsichtige Sublimation lässt sich diese Verbindung reinigen und wird in diesem Falle in langen glasglänzenden Nadeln erhalten.

Über Schwefelsäure in vacuo getrocknet, gab die Substanz folgende analytische Daten:

- 0·3232 Grm. gaben 0·1110 Grm. H₂O und 0·7144 Grm. CO₂.
 0·3881 Grm. gaben 0·2342 Grm. AgCl und 0·0040 Grm. Ag.
 0·3439 Grm. gaben 19·4 CC. N bei 19° C. und 750·5 Mm. Barometerstand.
 0·3921 Grm. gaben 22·5 CC. N bei 18° C. und 741 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für <u>C₁₁H₈ClNO₂</u>	Gefunden
C	59·59	60·27
H	3·61	3·81
Cl	16·02	15·26
N	6·32	6·45 u. 6·39

Zur weiteren Bestätigung, dass die untersuchte Substanz ein Citraconchloranil sei, wurde eine Zersetzung derselben mit Ammoniak versucht und wurde zu diesem Zwecke die Verbindung in Ammoniakflüssigkeit vertheilt. Beim Erhitzen löste sich dieselbe vollständig auf und wurden die beim Kochen auftretenden Dämpfe in einem Kühler aufgefangen.

Bald traten in der Kühlröhre weisse Krystalle auf, deren Bildung neuerdings erfolgte, als in den Destillirkolben wieder Ammoniak eingetragen wurde. Neuer Zusatz von Ammoniak und andauerndes Kochen wurden nun so lange fortgesetzt, als noch in der Kühlröhre Krystallabscheidungen stattfanden. Das mit dem Wasserdampfe übergegangene Product wurde mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Es zeigte einen an Anilin erinnernden Geruch, und aus Alkohol umkrystallisirt liess die Verbindung^x deutlich die Gestalt von Octaedern erkennen. Der Schmelzpunkt wurde bei 69° gefunden. Die Analyse des Körpers ergab folgende Daten:

0·1832 Grm. gaben 0·2038 Grm. AgCl und 0·0024 Grm. Ag entsprechend 27·94% Cl, während das Monochloranilin C_6H_6ClN 27·84% enthält.

Das Zersetzungsproduct des Citraconchloranils ist also Chloranilin, und zwar, wie aus obigen Eigenschaften hervorgeht, Parachloranilin, dessen Schmelzpunkt mit 70° angegeben wird. Demnach wäre das Einwirkungsproduct des Chlors auf Citraconanil näher zu bezeichnen als Citraconparachloranil.

Der Inhalt des Destillirkolbens wurde gleichfalls einer Untersuchung unterzogen, um zu finden, ob die Citraconsäure nicht etwa bei dieser Zersetzung des Citraconparachloranils durch Ammoniak eine Veränderung erlitten habe. Zu diesem Behufe wurde das Blei- und Silbersalz dargestellt und das Verhalten der Säure beim Abdampfen beobachtet. Bei diesem letzteren Versuche wurden die stechenden Dämpfe des Citraconsäureanhydrides deutlich wahrgenommen, wie sie immer auftreten, wenn man eine Citraconsäurelösung auf dem Wasserbade verdampft.

Blei- und Silbersalze stimmten in den Eigenschaften vollkommen überein mit denjenigen der Citraconsäuresalze und die Metallbestimmungen führten auch zu Zahlen, welche den Metallgehalten dieser Salze entsprechen.

Das Bleisalz ist körnig, krystallinisch und gaben 0·7246 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0·1557 Grm. PbO und 0·3022 Grm. Pb, woraus sich ein Bleigehalt von 61·56% Pb berechnet, gegen 61·79% Pb theoretisch.

Das Silbersalz, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, gab farblose Nadeln und lieferten 0·3668 Grm. bei 100° getrockneter

Substanz unter Verglimmen 0·2286 Grm. Ag entsprechend 62·15% Ag, während die Theorie 62·78% erfordert. Die Salze sind daher reine citraconsaure Salze.

Es geht sonach aus diesen Versuchen hervor, dass das Chlor bei seiner Einwirkung auf Citraconanil die Substitution eines Wasserstoffatoms im Anilinreste bewirkt, hingegen aber den Rest der Citraconsäure unverändert lässt.

Citraconsäure und Brom.

Wenn man auf ein Molekül Citraconanil, in Wasser vertheilt, eine zwei Atomen entsprechende Brommenge einträgt, so wird das Brom begierig aufgenommen unter reichlicher Bildung von HBr. Das hiebei zu gewärtigende Monobromsubstitutionsproduct wurde in ganz ähnlicher Weise wie das oben beschriebene Chlorsubstitutionsproduct abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet glänzend weisse Nadeln. Die Analyse des gereinigten Productes ergab aber immer einen um 1—2% höheren Bromgehalt als der angedeuteten Verbindung entspricht, und konnten wir auf diesem Wege kein reines Monobromsubstitutionsproduct erhalten. Schmelzpunkt 118° C.

Wir versuchten daher Brom in solcher Menge zur Einwirkung zu bringen, als leicht von dem Citraconanil aufgenommen wird.

Vertheilt man, wie bei den Versuchen mit Chlor, das Citraconanil in Wasser und trägt dann soviel Brom ein, dass auf ein Molekül Citraconanil vier Atome Br entfallen, so wird das Brom von dem Citraconanil rasch und vollständig aufgenommen und eine kleine, frei bleibende Brommenge lässt sich dann leicht durch Erwärmen vertreiben. Das Einwirkungsproduct des Broms bildet eine zähe Masse, die jedoch bald fest wird. Löst man die Reactionsmasse in heissem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten desselben blendend weisse Nadeln aus, welche dann ziemlich bedeutender Alkoholmengen bedürfen, um sich neuerdings zu lösen.

Wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt zeigen sie einen constanten, bei 178° C. liegenden Schmelzpunkt.

Sehr vorsichtig der Sublimation unterworfen, bleibt die Verbindung unzersetzt, bei etwas zu raschem Erwärmen findet Verfärbung und Zersetzung statt.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Product gab folgende analytische Daten:

0·3220 Grm. Substanz gaben 0·0642 Grm. H₂O und 0·4590 Grm. CO₂.

0·3084 Grm. Substanz gaben 0·0583 Grm. H₂O und 0·4373 Grm. CO₂.

0·5041 Grm. Substanz gaben 0·5321 Grm. AgBr und 0·0073 Grm. Ag.

0·3679 Grm. Substanz gaben 13·2 CC. N bei 20° C. und 750·5 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für C ₁₁ H ₇ Br ₂ NO ₂	Gefunden
C	38·26%	38·77% u. 38·65%
H	2·03	2·21 u. 2·10%
Br	46·37	45·96
N	4·06	4·03

Das eben beschriebene nadelförmige Product ist demnach ein Bibromcitraconanil.

Es war nun weiter zu untersuchen, ob beide eingetretenen Bromatome Benzolwasserstoff ersetzen oder ob auch eine Substitution im Citraconsäurerest stattgefunden hat. Diese Frage zu entscheiden, wurde das getrennte Product anhaltend mit Ammoniak gekocht.

Bei Anwendung von Ammoniak verlief die Zerlegung glatter als bei Verwendung von Natronlauge oder Barythydrat, wesshalb wir zu unseren Versuchen immer das erstere benützten. Das Kochen geschah unter wiederholter Erneuerung des Ammoniaks durch circa 48 Stunden am Kühler.

Im Kühlrohre traten bald weisse Krystalle auf, während sich im Kolben nicht unbedeutliche Mengen harzartiger Substanz bildeten. Das Kochen wurde erst unterbrochen als sich keine neuen Krystallbildungen in der Kühlrohre mehr zeigten. Die im Destillate enthaltenen Kryställchen wurden aus Äther umkrystallisirt und zeigten oktaedrische Gestalt. Der Schmelzpunkt ergab sich zu 60° C. und das Verhalten gegen Säuren stimmte vollkommen mit demjenigen des Parabromanilins.

0·3259 Grm. gaben 0·3421 Grm. AgBr und 0·0069 Grm. Ag entsprechend 46·23% Br. Die Formel C_6H_6BrN erfordert 46·78% Br.

Es wurde sonach nur ein Wasserstoffatom des Benzolkernes durch Brom ersetzt und musste daher das zweite Bromatom in den Citraconsäurerest eingetreten sein.

Um nun die Natur der Säure zu erkennen, welche bei der Zerlegung des Bromcitraconparabromanils entstanden war, wurde der Inhalt des Destillirkolbens, in welchem die Zersetzung vorgenommen wurde, einer näheren Untersuchung unterzogen. Hierbei konnte leicht nachgewiesen werden, dass beträchtliche Mengen des Broms in Form von BrH abgeschieden wurden. Jedoch konnte, selbst bei mehrtägigem Kochen und grossem Überschusse an Basen (in einzelnen Fällen wurde auch Natron und Baryt angewendet) nur stets weniger Brom in Form von Bromiden nachgewiesen werden, als der Hälfte des im Bromcitraconparabromanils enthaltenen Broms entsprochen hätte. Hieraus konnten wir bereits schliessen und fanden dies später bestätigt, dass ein Theil des Broms noch in Form eines anderen bromhältigen Productes sich erhalten habe.

Durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther konnte aus der Flüssigkeit eine Säure gewonnen werden, welche nach dem Verdunsten des Äthers in Form von strahlig krystallinischen Massen zurückblieb. Beim Zusammenbringen derselben mit Wasser trat Trübung ein, welche beim Erwärmen am Wasserbade verschwand, wobei auch ein Geruch auftrat, welcher an denjenigen der Citraconsäuredämpfe lebhaft erinnerte.

Die in der Kälte mit Wasser erzeugte Lösung wurde durch Filtration von den klebrigen und flockigen Ausscheidungen getrennt, welche sich auf Zusatz von Wasser gebildet hatten und zur Herstellung eines Silber- und Bleisalzes benützt. Ersteres krystallisirte in Prismen und liess sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren, letzteres in mikroskopischen Sphärokrystallen und ergab die Untersuchung beider Salze, dass sie auf ein Atom Brom zwei Atome Ag, respective ein Atom Pb enthielten, also einer zweibasischen Säure angehören. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Pb-Satzes führte zu folgenden Daten:

- 0·2474 Grm. Substanz gaben 0·1726 Grm. PbSO_4 .
 0·2262 Grm. Substanz gaben 0·1540 Grm CO_2 und 0·0333 Grm.
 H_2O .
 0·2536 Grm. Substanz gaben 0·1050 Grm. AgBr (nach dem
 Glühen mit CaO).

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrPbO}_4$	Gefunden
C.	19·00%	18·57%
H.	1·58	1·63
Br	18·10	17·61
Pb	46·83	47·66

Das Silbersalz, über Schwefelsäure getrocknet, zeigte folgende
 Zusammensetzung:

- 0·2542 Grm. Substanz gaben 0·2165 Grm. AgBr , entsprechend
 48·92% Ag .
 0·2350 Grm. Substanz gaben 0·1552 Grm. CO_2 und 0·0264 Grm.
 H_2O .
 0·5602 Grm. Substanz gaben (nach der Methode von Carius)
 0·2299 Grm. AgBr .

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{Ag}_2\text{BrO}_4$	Gefunden
C.	18·62%	18·00%
H.	1·55	1·57
Ag.	47·88	48·92
Br	17·73	17·46

Aus diesen Zahlen ist zu schliessen, dass die untersuchten
 Salze von einer Säure $\text{C}_7\text{H}_9\text{BrO}_4$ stammen, also von einem Brom-
 substitutionsproduct einer Säure $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$, welche der Citracon-
 säurereihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_4$ angehört.

Die erwähnten Zahlen stimmen nur annähernd und nicht
 genügend scharf mit den theoretischen überein, doch hinderte uns
 die geringe Ausbeute an reinen Salzen, genauere Resultate zu
 erlangen.

Nach unseren Beobachtungen scheint etwa nur ein Achtel des
 gesammten im Bromcitraconparabromanilin enthaltenen Broms,

bei dessen Zersetzung mit Ammoniak in Form dieser Säure aufzutreten und ginge die Spaltung dann in der Weise vor sich, dass die bromsubstituirte Citraconsäure in eine bromhältige höhere homologe Säure übergeht, unter Bildung von Nebenproducten, deren Natur wir vorläufig nicht feststellen konnten. Wir behalten uns vor, die obenerwähnte Säure, für welche wir die Zusammensetzung $C_7H_9BrO_4$ aus dem Blei und Silbersalze ableiteten, einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

„Aus diesem Resultate geht aber mit Bestimmtheit hervor, dass das zweite Bromatom des Bibromcitraconanils sich im Citraconsäurerest befindet und die oben beschriebene Verbindung daher als Bromcitraconparabromanil anzusprechen ist.“
