

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Vor mehreren Jahren habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Ferd. Tiemann¹⁾ eine kurze Notiz über die Einwirkung des Anilins auf die symmetrische Dibrombernsteinsäure veröffentlicht und darauf die dabei entstehenden Producte einer näheren Untersuchung unterzogen²⁾.

Das Resultat dieser Versuche war in Kürze das Folgende. Beim Kochen einer wässrigen Lösung von Dibrombernsteinsäure mit Anilin bildet sich ein Gemenge zweier Verbindungen, welche sich in ihrer Zusammensetzung von der zu erwartenden Dianilidobernsteinsäure durch ein Minus von 1 bzw. 2 Mol. Wasser unterscheiden, denen also die Formeln $C_{16}H_{14}N_2O_3$ bzw. $C_{16}H_{12}N_2O_3$ zukommen. Ersterer Körper ist eine Säure vom Schmp. 175° , letzterer ist indifferent und schmilzt bei 231° . Wird das Reaktionsgemisch mit Alkali erhitzt, so bildet sich eine Säure, welche als β -Anilidoacrylsäure aufgefasst wurde.

Ein Gemenge der oben erwähnten beiden Verbindungen wurde kurze Zeit nach Veröffentlichung unserer ersten Mittheilung von Michael³⁾ erhalten und zwar durch Erhitzen der wässrigen Lösungen von Brommaleinsäure, Brom- oder Chlorfumarsäure mit Anilin.

[illegible]

und Anilidomaleïnanil, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \cdot \cdot \text{CO} \\ \cdot \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \end{array} > \text{N}_6\text{H}_5.$

Mit dieser Anschauung stand die von mir aufgefundene Bildung von Anilidoacrylsäure aus den genannten Verbindungen in vollkommenem Einklang, weshalb ich die Michael'schen Formeln als die wahrscheinlichsten acceptirte⁴⁾.

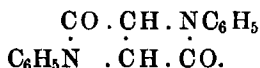
Seit jener Zeit ist dann der erwähnte indifferente und durch seine intensiv gelbe Farbe ausgezeichnete Körper vom Schmp. 231° auf verschiedenen anderen Wegen dargestellt worden. W. Wislicenus und Spiro⁵⁾ erhielten ihn bei der Einwirkung von Anilin auf Oxal- essigester bei erhöhter Temperatur; später hat C. A. Bischoff⁶⁾ eine Substanz dargestellt, welche er als wahrscheinlich identisch mit der von mir zuerst gewonnenen Verbindung ansah. Wie mir Hr. Bischoff privatim mittheilt, hat die nähere Untersuchung der Sub- stanz diese Identität ausser allen Zweifel gestellt.

²⁾ Diese Berichte 20, 3105.

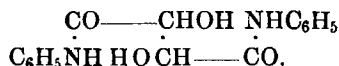
⁴⁾ Diese Berichte 19, 1674.

⁶⁾ Diese Berichte **25**, 2952.

Die Synthese von Bischoff besteht in der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Weinsäuredianilid. Bischoff fasst den hierbei entstehenden Körper als ein piperazinähnlich constituirtes Gebilde auf und giebt ihm die folgende Formel:



Die Substanz ist hier entstanden durch Entziehung von 2 Mol. Wasser aus dem Weinsäuredianilid:



Im vorigen Jahre hat nun Hr. von Pechmann¹⁾ aus β -Oxyacrylsäureester (Formylessigester) und Anilin eine Substanz gewonnen, welche unzweifelhaft als β -Anilidoacrylsäureester aufzufassen ist und welche mit der von mir flüchtig beschriebenen Verbindung gleicher Zusammensetzung nicht identisch zu sein scheint.

Diese Thatsache, sowie die Beobachtungen, welche Hr. Jungbahn bei der auf meine Veranlassung vorgenommenen Untersuchung der Einwirkung von *p*-Toluidin auf Dibrombernsteinsäure gemacht hat und welche in der folgenden Abhandlung beschrieben sind, haben mich veranlasst, die von mir gewonnenen Resultate einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Die Ergebnisse dieser erneuten Untersuchung sind im Folgenden kurz niedergelegt.

Einwirkung von Anilin auf Dibrombernsteinsäure.

Die beste Ausbeute an dem Reactionsgemenge wird auf folgende Weise erhalten: 35 g (1 Mol.) Dibrombernsteinsäure werden in 350 g Wasser gelöst, zu der siedenden Lösung 71 g (6 Mol.) Anilin zugesetzt und 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit wird dann erkalten gelassen, der gelbe Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat noch eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt, wodurch eine weitere kleine Menge des Reactionsproducts gefällt wird. Das so erhaltene Gemenge besteht aus dem gelben Körper vom Schmp. 231° und aus dem Anilinsalz der Säure von der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$, Schmp. 175°, sowie wahrscheinlich aus demjenigen der weiter unten als Anilidoacrylsäure beschriebenen Substanz²⁾. Beim Kochen der Lösung von Dibrombernsteinsäure mit Anilin wurde das Entweichen von Kohlensäure constatirt.

Wird das Reactionsgemenge mit siedendem Wasser behandelt, so bleibt der gelbe Körper ungelöst, während die Anilinsalze unter theilweiser Dissociation in Lösung gehen. Wird in diese Lösung Wasser-

¹⁾ Diese Berichte 25, 1051.

²⁾ Das Gewicht des Gemenges ist grösser, als die Theorie für ein Gemisch des Körpers $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ und der freien Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ gestattet.

dampf eingeleitet, so lassen sich beträchtliche Mengen von Anilin abtreiben und nach einiger Zeit beginnt sich eine schwer lösliche Säure auszuschcheiden, welche nichts anderes als Dianilidobernsteinsäure ist.

In der Kälte mit Alkali behandelt spaltet das Gemisch reichliche Mengen von Anilin ab.

Darstellung von Dianilidobernsteinsäure und β -Anilidoacrylsäure.

Man kocht je 50 g des erhaltenen Reaktionsgemisches mit 50 g Natronhydrat und 500 g Wasser 2 — 3 Stunden lang am Rückflusskühler, treibt das entstandene Anilin mit Wasserdampf ab, macht die Flüssigkeit mit Salzsäure fast neutral, filtrirt und neutralisirt den Rest des Alkalis mit Essigsäure; Kohlensäureentwicklung wird unter diesen Umständen nicht beobachtet. Man erhält auf diese Weise einen gelblichen flockigen Niederschlag. Das Filtrat hiervon wird mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, wobei eine reichliche Fällung entsteht, die sich in mehr Säure auflöst, um allmählich in kleinen Kryställchen wieder auszufallen. Bei grösserer Concentration der Lösung bildet sich oft eine harzartige Masse, welche sich nicht in Salzsäure wieder löst. Man giesst von derselben ab, löst sie in Natronlauge, fügt zu der verdünnten Lösung Salzsäure im Ueberschuss und setzt diese Flüssigkeit der zuerst erhaltenen hinzu.

Nach eintägigem Stehen wird der durch die Salzsäure hervorgerufene Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit Aether extrahirt, wodurch noch weitere Säuremengen gewonnen werden.

Die drei so erhaltenen Säurefractionen stellen Gemenge von β -Anilidoacrylsäure und Dianilidobernsteinsäure in verschiedenen Verhältnissen dar. Sie werden in folgender Weise weiter verarbeitet.

1. Der durch Essigsäure ausgefällte Theil besteht grösstentheils aus Anilidoacrylsäure neben wenig Dianilidobernsteinsäure. Dieses Gemenge hatte ich in meiner früheren Mittheilung als β -Anilidoacrylsäure beschrieben. Um wirklich einheitliche Anilidoacrylsäure daraus zu gewinnen, behandelt man das Product mit absolutem Alkohol in der Kälte. Die Anilidoacrylsäure geht dadurch in Lösung und wird durch Zusatz von starker Natronlauge in Gestalt ihres Natriumsalzes ausgefällt, während die Dianilidobernsteinsäure ungelöst bleibt.

2. Die durch Salzsäure gefällte Säure bildet das Hauptproduct. Sie besteht hauptsächlich aus Dianilidobernsteinsäure. Man löst sie in siedendem absolutem Alkohol und setzt auf je 30 g Säure eine wässrige Lösung von 8 g Natronhydrat in 20 g Wasser hinzu.

Es krystallisirt alsdann reines dianilidobernsteinsaures Natron aus, während ein kleiner Theil dieses Salzes nebst anilidoacrylsaurem Natron in der Lösung bleibt und aus derselben auf folgende Weise gewonnen werden kann: Die Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit siedendem absolutem Alkohol extrahirt, welcher das

dianilidobornsteinsäure Natron aufnimmt, der ungelöste Theil in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand besteht aus Anilidoacrylsäure, welche wie oben in ihr Natronsalz verwandelt und mit der zuerst erhaltenen Portion vereinigt wird.

3. Der oben erwähnte Aetherauszug der Mutterlauge des mit Salzsäure erhaltenen Niederschlages endlich wird verdampft, der Rückstand mit kaltem Alkohol behandelt, wobei wiederum Dianilidobornsteinsäure zurückbleibt, und aus der Lösung durch Natronlauge das anilidoacrylsäure Natron ausfällt.

β -Anilidoacrylsäure, $C_6H_5NH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$.

(Phenylamino . 1 . propen . 1 . säure . 3).

Diese Säure lässt sich nur mit grossen Schwierigkeiten und unter sehr grossen Verlusten an Material rein erhalten. Man gewinnt sie am besten durch sehr häufiges Umkrystallisiren ihres Natronsalzes, dessen Darstellung oben beschrieben worden ist, aus 80 procentigem Alkohol. Wenn die wässrige Lösung einer Probe des Salzes nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, löst man das nunmehr reine Salz in soviel Wasser, dass beim Ansäuern kein Niederschlag entsteht, säuert schwach mit Salzsäure an und extrahirt mit Aether.

Nach dem freiwilligen Verdunsten desselben erhält man die Anilidoacrylsäure in fast weissen Krusten, welche kein deutlich krystallinisches Gefüge erkennen lassen. Die Eigenschaften dieser Säure weichen von den früher von mir für dieselbe angegebenen in einigen Punkten nicht unwesentlich ab. Die Säure ist so zersetzlich, dass sie sich nicht umkrystallisiren lässt. Sie löst sich äusserst leicht in kaltem Alkohol, etwas schwerer in Aether, schwerer in Benzol und Ligroïn. Essigsäure und verdünnte Mineralsäuren lösen sie leicht, besonders in frisch gefälltem Zustande. In kaltem Wasser löst sie sich ziemlich reichlich auf, beim Erhitzen mit Wasser tritt sehr rasch Zersetzung ein, doch gelingt es bei einmaligem raschen Aufkochen, einen kleinen Theil der gelösten Säure unzersetzt und zwar in Gestalt kleiner Kryställchen zu gewinnen.

Beim Trocknen bei 100^0 verfärbt sich die Säure unter Gewichtsverlust, im Capillarrohr tritt bei circa 140^0 Dunkelfärbung, bei 150^0 Sinterung ein und bei 160^0 schmilzt die Säure unter starkem Aufschäumen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5NO_2$.

Procente: C 66.26, H 5.53, N 8.59.

Gef. » » 65.85, 65.74, » 5.73, 5.99, » 8.71, 8.78.

Hr. Dr. Walden in Riga hatte die Freundlichkeit, die elektrische Leitfähigkeit der Säure bezw. ihres Natronsalzes zu messen,

wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Das Ergebniss dieser Untersuchung war das folgende:

»Die Säure als solche konnte in wässriger Lösung nicht gemessen werden (Löslichkeit zu gering, Zersetzlichkeit zu gross). Das Natriumsalz gab für die Verdünnung $v = 32 - 1004$ $d = 12.9$, während für einbasische Säuren 10.0, für zweibasische 18—20 zu erwarten ist. Danach scheint die vorliegende Säure eine durch geringe Beimengungen verunreinigte einbasische Säure zu sein.«

Ich bemerke dazu, dass die Zersetzlichkeit der Säure eine so grosse ist, dass die getrocknete Substanz sich bereits nicht mehr klar in Natronlauge löst, dass man also durch blosses Lösen in Natronlauge ohne weitere Reinigung kein ganz reines Natronsalz erhält, wodurch sich wohl die von der Theorie etwas abweichenden Zahlen erklären.

Anilidoacrylsäures Natron, $C_9H_8NO_2Na$, krystallisirt aus 80procentigem Alkohol in sehr kleinen, weichen, glänzenden, undeutlichen Kryställchen.

Analyse: Ber. für $C_9H_8NO_2Na$.

Procente: Na 12.43.

Gef. » » 12.39.

Die verdünnte wässrige Lösung des Natronsalzes giebt folgende Reactionen:

Mit Calciumchlorid keinen Niederschlag, beim Kochen schwache Trübung. Mit Baryumchlorid eine flockige, beim Kochen unlösliche Fällung. Mit Magnesiumsulfat keine Fällung. Mit Bleinitrat einen reichlichen, weissen, flockigen Niederschlag, in kochendem Wasser unlöslich. Mit Silbernitrat weisse Flocken, die sich beim Kochen unter Spiegelbildung zersetzen. Mit Quecksilberchlorid Trübung. Mit Kupfersulfat eine grüne, schleimige Fällung, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Mit Ferrosulfat weissliche Trübung. Mit Ferrichlorid braune, schleimige Fällung.

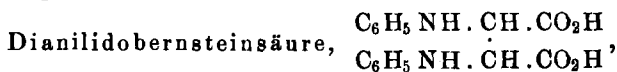
Alle Salze werden amorph gefällt.

Zur Darstellung von Derivaten der Säure reichte das von mir erhaltene Material nicht aus, weshalb es auch einstweilen dahingestellt bleiben muss, ob dem früher von mir aus unreiner Säure erhaltenen Körper von der Formel C_9H_7NO thatsächlich diese Zusammensetzung zukommt. Die Bildung von Chinolin bei der Zinkstaubdestillation der Säure konnte bestätigt werden.

Was die Bildung der Anilidoacrylsäure bei der beschriebenen Reaction betrifft, so ist dieselbe jedenfalls schon in dem Reactionsgemenge, welches aus Dibrombernsteinsäure und Anilin gewonnen wird, in Gestalt ihres Anilinsalzes oder Anilids vorhanden, worauf auch die Kohlensäureentwicklung bei dieser Reaction hindeutet. Ihre Entstehung aus Dianilidobernsteinsäure ist ausgeschlossen, da diese Säure

in alkalischer Lösung beim Kochen ganz beständig ist; auch konnte die Ausbeute an Anilidoacrylsäure durch längeres Kochen des Gemenges mit Natronlauge nicht erhöht werden.

Die Gründe, welche mich veranlassen, die Säure nicht als α -sondern als β -Anilidosäure aufzufassen, sind bereits in meiner ersten Abhandlung (loc. cit.) erwähnt.



(Diphenylamino. 2. 3. butandisäure).

Diese Säure ist zuerst von Gorodetzki und Hell¹⁾ aus ihrem Aethyläther dargestellt worden.

Aus Anilin und Dibrombernsteinsäure erhält man sie in einer Ausbeute von 35—40 pCt. der Theorie. Man reinigt die Säure am besten durch häufiges Umkrystallisiren ihres Natronsalzes aus starkem Alkohol und Uebersättigen der verdünnten wässrigen Lösung des Natronsalzes mit Salzsäure. Nach kurzem Stehen beginnt alsdann die Ausscheidung kleiner weisser Kryställchen, welche bei raschem Trocknen im Exsiccator und darauf bei 100° sich nicht verfärben. Der Schmelzpunkt der Säure ist von ihren Entdeckern zu 190° angegeben worden. Ich kann diese Angabe bestätigen, muss aber hinzufügen, dass zuweilen auch höhere Schmelzpunkte beobachtet wurden. Wenn man z. B. die Säure aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man röthlich gefärbte Kryställchen derselben Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 200° liegt. Auch ist der Schmelzpunkt wesentlich abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: C 64.00, H 5.33, N 9.33.

Gef. » » 64.03, 64.06²⁾, » 5.37, 5.64²⁾, » 9.66.

Die Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften der Säure stimmen mit den von Gorodetzki und Hell gemachten Angaben vollständig überein.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Dianilidobernsteinsäure ihre Entstehung dem Gehalt des mehrfach erwähnten Reaktionsgemenges an der Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ vom Schmelzpunkt 175° verdankt. Es geht das ausser aus den Mengenverhältnissen auch daraus hervor, dass der gelbe Körper vom Schmelzpunkt 231° beim Kochen mit Natronlauge keine Dianilidobernsteinsäure bildet. Wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugete, wird der gelbe Körper durch wässriges Alkali nur sehr schwer angegriffen, mit alkoholischer Natronlauge gekocht spaltet er sich vollständig auf unter Bildung von Anilin, Kohlensäure und Essigsäure.

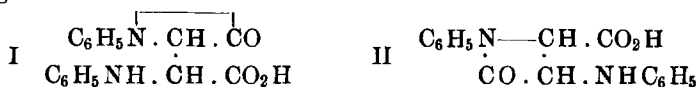
¹⁾ Diese Berichte 21, 1795.

²⁾ Zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Substanz.

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{CO}_2\text{H}$$

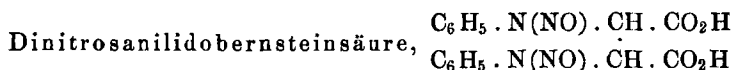
$$\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5,$$

Nach den nunmehr gemachten Erfahrungen lässt sich aber diese Anschauung nicht mehr aufrecht erhalten, sondern man ist gezwungen, den Körper als ein Anhydropduct der Dianilidobbernsteinsäure anzusehen, weshalb ich für ihn die Bezeichnung Anhydrodianilidobbernsteinsäure vorschlagen möchte. Von den für die Verbindung möglichen Formeln



Ueber die Constitution des gelben Körpers vom Schmelzpunkt 231° vermag ich keine Aufklärung zu geben, auch habe ich mich mit demselben bis auf den oben erwähnten Spaltungsversuch mit alkoholischer Natronlauge nicht beschäftigt, da Hr. Bischoff die Untersuchung dieser Substanz fortgeführt hat.

Im Anschluss an die obigen Angaben seien noch einige Derivate der Dianilidobernsteinsäure beschrieben.



Je 11.5 g dianilidobornsteinsäures Natron werden in 575 g Wasser gelöst, eine concentrirte wässrige Lösung von 4.6 g Natriumnitrit zugefügt und unter fortwährendem Umschütteln 18.7 g 26procentige Salzsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, langsam zutropfen gelassen. Die Lösung färbt sich sofort gelb, und nachdem etwa die Hälfte der Säure eingeflossen ist, beginnt die Ausscheidung einer rothbraunen, anfangs harzigen, bald krümlig werdenden Masse, welcher sich nach einigem Stehen gelbrothe, kleine Nadelchen beigesellen.

Zur Reinigung löst man die neue Säure nochmals in Ammoniak, fällt die filtrirte Lösung, vorsichtig und unter Vermeidung eines Ueberschusses mit Salzsäure und krystallisirt wiederholt aus verdünntem Alkohol um. Man erhält so schwach gelb gefärbte, kleine,

voluminöse, undeutliche Kryställchen vom Schmp. 142.5°, welche die Liebermann'sche Nitrosoreaction in ausgezeichneter Weise geben.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_6$.

Procente: C 53.63, H 3.91, N 15.64.

Gef. » » 53.57, » 4.25, » 15.70.

Ich habe diese Säure dargestellt, um durch Reduction derselben zu der Diphenylhydrazidobbernsteinsäure zu gelangen, doch habe ich weder bei dieser Säure noch bei der gleichfalls untersuchten α -Nitrosanilidopropionsäure das normale Reductionsproduct fassen können. Die Reduction wurde sowohl mit Essigsäure und Zinkstaub als auch mit Natriumamalgam unter Einhaltung aller nöthigen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt. Die bei der letzterwähnten Methode unzweifelhaft entstehenden asymm. Phenylhydrazidosäuren, deren Anwesenheit sich dadurch kundgab, dass die Lösungen Fehling'sche Lösung nicht in der Kälte (Abwesenheit von Hydroxylamin), wohl aber beim Erhitzen reducirten, scheinen zu unbeständig zu sein, als dass man sie in irgendwie erheblicheren Mengen in Substanz darstellen könnte.

Dagegen wurde bei der Reduction der Dinitrosanilidobbernsteinsäure mit Zinkstaub und Essigsäure nach der von E. Fischer für die Gewinnung des asymm. Methylphenylhydrazins angegebenen Methode neben zurückgebildeter Dianilidobbernsteinsäure eine Säure gewonnen, welche gegen Fehling'sche Lösung indifferent, aber dadurch scharf charakterisirt ist, dass sie mit Schwefelsäure übergossen eine schöne tiefblaue Färbung giebt, welche beim Verdünnen mit Wasser oder bei längerem Stehen wieder verschwindet. Diese Säure entsteht nur in sehr geringer Menge und konnte daher nicht genauer untersucht werden. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass in ihr nicht 4, sondern nur 3 Stickstoffatome enthalten sind. Sie ist wahrscheinlich durch Ammoniakabspaltung aus der intermediär gebildeten Diphenylhydrazidosäure entstanden und als eine

Diphenylosotriazolidindicarbonsäure¹⁾,
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ NH < \\ | \\ C_6H_5 \cdot N \cdot CH \cdot CO_2H \end{array}$$
 anzusprechen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}N_3O_4$.

Procente: N 13.42.

Gef. » » 13.51.

Die Säure bildet eine weisse, leichte, amorphe Masse, löst sich sehr leicht in Methyl- und Aethylalkohol, schwer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin; durch Kochen mit Wasser wird sie zersetzt. Sie schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 95°.

¹⁾ vgl. die ähnliche Bildungsweise der Osotriazole aus den Osazonen durch Anilinabspaltung, Auwers und V. Meyer, diese Berichte 21, 2806.