Ueber die Amin- und Anilsäuren der Fumarsäure und der Maleinsäure;

von *Richard Anschütz*.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Vor einigen Jahren beschrieb ich in Gemeinschaft mit Herrn Q. Wirtz *) als Fumaranilsäure eine bei 187 bis 187,5° schmelzende Säure, die wir durch vorsichtiges Behandeln des Maleinanils mit Alkalien erhielten. Dieselbe Säure kann man, wie ich später fand **), auf einem viel bequemeren Weg, nämlich durch Vermischen ätherischer Lösungen von äquimolecularen Mengen Maleinsäureanhydrid und Anilin darstellen.

Die so gewonnene Säure wurde trotz ihrer Bildungsweise aus Maleinanil oder aus Maleinsäureanhydrid als Fumaranilsäure bezeichnet, weil sie bei energischer Behandlung mit alkoholischem Kalihydrat oder mit Barytwasser in Fumarsäure überging.

Natürlich war es mein Bestreben, nun auch aus Fumarsäure oder aus einem Fumarsäureabkömmling, der zu Fumarsäure in einfacher Beziehung stand, eine Anilsäure darzustellen, allein diese Absicht vermochte ich damals nicht zu erreichen. Dagegen gelang es mir vor anderthalb Jahren in Gemeinschaft mit Herrn Maurice Gautier aus Genf eine mit der bekannten Fumaraminsäure isomere Aminsäure aufzufinden, die ich im Nachfolgenden beschreiben werde. Natürlich regte diese Entdeckung von neuem Versuche zur Darstellung einer Anilsäure aus einem Fumarsäureabkömmling an. Diesmal war ich glücklicher, indem ich vor Kurzem in Gemeinschaft mit Herrn Gerlings aus dem Fumarylchlorid ein

*) Diese Annalen **239**, 144.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20, 3214.

Anilsäurechlorid gewann, aus dem ich mit Leichtigkeit eine mit der Anilsäure aus Maleïnanil isomere Anilsäure darstellen konnte. Das Fumaranilsäurechlorid und die daraus bereitete neue Fumaranilsäure werde ich im Anschluß an die Maleïnaminsäure abhandeln.

Maleïnaminsäure. — Bekanntlich zeigte P. Griefs*), dafs man aus dem Asparagin mittelst Jodmethyl und Kalilauge eine Amidogruppe herausnehmen kann. In der so erhaltenen einbasischen Säure erkannten Michael und Wing**) Fumaraminsäure. Sie bestimmten den Schmelzpunkt der Säure und fanden, dafs sie bei 217° unter Zersetzung schmilzt. Sie zeigten, dafs die Säure sowohl durch Mineralsäuren, als auch durch Alkalien unter Abspaltung der Amidogruppe in Fumarsäure übergeht. Da nun aus Maleïnsäureanhydrid und Anilin eine Anilsäure entsteht, die beim Behandeln mit Alkalien unter Abspaltung der Anilidogruppe ebenfalls in Fumarsäure übergeht, so erwarteten wir durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf eine Lösung von Maleïnsäureanhydrid in trockenem Aether, Chloroform oder Benzol das Ammoniumsalz der Griefs'schen Fumaraminsäure zu erhalten. In der That entsteht jedoch das Ammoniumsalz einer neuen einbasischen Säure, die mit der Fumaraminsäure isomer ist und die wir ihrer Herkunft halber als Maleïnaminsäure bezeichnen.

Leitet man scharf getrocknetes Ammoniak in eine ziemlich verdünnte Lösung von Maleïnsäureanhydrid (10 g) in trockenem Chloroform oder trockenem Benzol (350 g), so scheidet sich unter Wärmeentwicklung nach einiger Zeit eine weisse, an den Gefäfswänden haftende Masse von leimähnlicher Beschaffenheit ab. Entfernt man nach Beendigung der Einwirkung das Benzol, so erhält man eine weisse, klebrige, in Wasser leicht lösliche Verbindung als Rückstand.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 2116.

) Americ. chem. Journ. **6, 419.

Man wird kaum fehlgehen, wenn man diesen Körper als das Ammoniumsalz der zunächst entstandenen Aminsäure ansieht. Erwärmt man die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes, so entweicht Ammoniak, versetzt man sie mit Salzsäure, so scheidet sich ein schwerer weißer, deutlich krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge ab: die neue Maleinaminsäure. Die Säure krystallisirt ohne Krystallwasser und schmilzt bei 152 bis 153°, bei ihrer Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

- I. 0,3172 g Substanz lieferten 0,4907 CO₂ und 0,1260 H₂O.
 II. 0,2520 g " " 0,3867 CO₂ " 0,1011 H₂O.
 III. 0,2056 g " " bei 9° und 735 mm Druck
 20,5 cbcm N.

	Berechnet für C ₄ H ₃ NO ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	41,74	42,16	41,85	—
H	4,35	4,41	4,46	—
N	12,17	—	—	11,86
O	41,74	—	—	—
	100,00.			

Man erhält von der Maleinaminsäure etwa 70 pC. der berechneten Menge. Die Säure ist kaum löslich in Benzol, Chloroform und Aether, wenig löslich in concentrirter kalter Salzsäure, leicht löslich in heißem Alkohol und in Wasser. 10 g Säure in 10 cbcm Wasser gelöst lieferten eine Krystallisation von 4 g Säure. Aus ihrer wässrigen Lösung scheidet sich die Säure krystallwasserfrei in großen durchsichtigen Tafeln ab.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Maleinaminsäure gegen Alkalien. Mit alkoholischem Kali wird die Maleinaminsäure wie die durch Addition von Anilin an Maleinsäureanhydrid entstandene Anilsäure in Fumarsäure umgewandelt. Ganz anders verhält sie sich gegen wässrige Kali- oder Natronlauge oder gegen Barytwasser. Mit diesen Reagentien liefert die Maleinaminsäure schon in der Kälte maleinsäure Salze.

Fumaranilsäurechlorid. — Das Fumarsäuredianilid habe ich früher gemeinschaftlich mit Herrn Wirtz aus Fumarylchlorid und Anilin dargestellt. Dabei ist es einerlei, ob man der ätherischen Lösung von Anilin die ätherische Lösung von Fumarylchlorid allmählich zusetzt, oder ob man umgekehrt das Fumarylchlorid mit Anilin mischt. In letzterem Fall färbt sich die Aetherlösung anfangs intensiv hellgelb, welche Färbung schliesslich verschwindet. In weiterer Verfolgung dieser Farbenerscheinung wurde eine zur Umwandlung des Fumarylchlorids in Fumarsäuredianilid unzureichende Menge Anilin mit Fumarylchlorid in Reaction gebracht, von dem entstandenen salzsauren Anilin und etwas Fumarsäuredianilid die ätherische Lösung abfiltrirt und der Aether abdestillirt. Es hinterblieb ein krystallisirter, schwefelgelb gefärbter Körper, der sich aus trockenem Aether umkrystallisiren liess. Die Analyse und das Verhalten beweisen, dass die neue Verbindung das Fumaranilsäurechlorid ist. Aus trockenem Aether umkrystallisirt bildete das Fumaranilsäurechlorid durchsichtige, stark lichtbrechende, schwefelgelbe prismatische Nadeln oder Platten, die bei 119 bis 120° constant schmolzen und bei der Analyse folgende Werthe ergaben :

- I. 0,2606 g Substanz lieferten 0,1814 AgCl.
 II. 0,3011 g " " 0,2068 AgCl.
 III. 0,2182 g " " 0,4570 CO₂ und 0,0800 H₂O.
 IV. 0,2056 g " " 0,4336 " " 0,0752 "
 V. 0,2266 g " " bei 12° und 750 mm Druck
 18 cbcm N.

	Berechnet für C ₁₀ H ₈ ClNO ₂	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	57,28	—	—	57,12	57,51	—
H	3,82	—	—	4,07	4,06	—
Cl	16,95	17,20	16,98	—	—	—
N	6,68	—	—	—	—	6,71
O	15,27	—	—	—	—	—
	100,00.					

Das Fumaranilsäurechlorid ist ein ungemein reactionsfähiger Körper, der sein Chlor ganz wie die Chloride der einbasischen Säuren sehr leicht austauscht. Mit Alkoholen liefert es meist sehr gut krystallisirende Aether, mit Aminen Amide u. s. w. Die Abkömmlinge sowie die Homologen sollen in einer späteren Abhandlung beschrieben werden. Nur über das Einwirkungsproduct von Wasser auf das Fumaranilsäurechlorid möchte ich jetzt schon einige Worte hinzufügen.

Fumaranilsäure entsteht allmählich bei der Einwirkung von kaltem Wasser auf das fein gepulverte Fumaranilsäurechlorid. Rascher erhält man die Säure durch Behandeln des Chlorides mit verdünnter Alkalilösung und Fällung der Lösung des Alkalisalzes mit Salzsäure. Diese Säure schmilzt bei 230 bis 231° und ist völlig verschieden von der Anilsäure, die ich mit Wirtz aus Maleinanil darstellte, und weil sie mit Alkalien in Fumarsäure umgewandelt wird, als Fumaranilsäure bezeichnete. Um Missverständnissen vorzubeugen, werde ich von nun an die durch Addition von Anilin an Maleinsäureanhydrid oder aus Maleinanil bereitete Anilsäure Maleinanilsäure nennen zum Unterschied von der aus Fumaranilsäurechlorid entstehenden Fumaranilsäure. Die Säure aus Fumaranilsäurechlorid löst sich, wenn auch schwer, so doch beträchtlich leichter in siedendem Wasser als die bei 187 bis 187,5° schmelzende Maleinanilsäure. Beim Erwärmen mit alkoholischer oder wässriger Kalilauge geht sie wie die letztere in Fumarsäure über. Die Elementaranalysen gaben folgende Werthe :

- I. 0,1274 g Substanz lieferten 0,2948 CO₂ und 0,0594 H₂O.
 II. 0,2244 g " " bei 11° und 746 mm Druck 14 cbcm N.

	Berechnet für C ₁₀ H ₉ NO ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	62,82	63,11	—
H	4,71	5,18	—
N	7,33	—	7,27
O	25,13	—	—
	<hr/> 99,99.		

Wir kennen also je zwei verschiedene Amin- und Anilsäuren, die sich von der Fumarsäure und der Maleinsäure ableiten und die ich der Uebersicht halber nochmals tabellarisch zusammenstelle :

Name	Schmelzpunkt	Bildungsweise
1. Fumaraminsäure	217°	aus Asparagin mit Jodmethyl und Kalihydrat.
2. Fumaranilsäure	230 bis 231°	aus Fumaranilsäurechlorid mit Wasser.
3. Maleinaminsäure	152 bis 153°	aus Maleinsäureanhydrid und Ammoniak.
4. Maleinanilsäure	187 bis 187,5°	aus Maleinsäureanhydrid und Anilin oder aus Maleinanil.

Sämmtliche vier Säuren werden durch alkoholisches Kali in Fumarsäure umgewandelt, durch wässeriges Alkali gehen drei Säuren ebenfalls in Fumarsäure über, nur die Maleinaminsäure liefert auf diesem Wege mit der größten Leichtigkeit Maleinsäure.

Für eine Aminsäure einer zweibasischen Säure giebt es zwei Formulierungsmöglichkeiten. Wenn Ammoniak, ein primäres oder secundäres Amin auf das Anhydrid einer zweibasischen Säure einwirkt, so fragt es sich, wird der Carbonylsauerstoff oder der Brückensauerstoff angegriffen, reagirt das Säureanhydrid als Aldehyd oder als Aethylenoxyd :

Man könnte vielleicht der ersten Auffassung gegenüber einwenden, daß eine Hydroxylgruppe neben einer Amidogruppe schwerlich sauren Charakter zeigen würde. Aber dies hängt offenbar ab von dem Charakter der sonst noch

mit demselben Kohlenstoff verbundenen Atome oder Atomgruppen. Wir haben in den Aldehydammoniak keine Säuren, wohl aber in der Carbaminsäure :

Derartige Verbindungen spalten natürlich sehr leicht Ammoniak ab. Meiner Meinung nach sind die auf Fittig's Verranlassung kürzlich dargestellten merkwürdigen Additionsproducte von Ammoniak an γ -Lactone dem Aldehydammoniak analog constituirt aufzufassen, z. B. :

Diese Verbindungen regeneriren unter Ammoniakabspaltung leicht die Lactone.

In der folgenden Abhandlung : „Beiträge zur Kenntniß des Mesitenlactons und der Isodehydracetsäure“ wird in dem Ammoniakadditionsproduct des Isodehydracetsäureäthers eine Verbindung beschrieben werden, die dem carbaminsauren Ammonium entspricht, durch Doppelzersetzung Salze bildet, das Ammoniak leicht verliert und in den Isodehydracetsäureäther zurückverwandelt wird. Dieser Verbindung wird auf Grund der aufgezählten Eigenschaften folgende Formel zugeschrieben :

Die Maleinaminsäure, das Additionsproduct von Ammoniak an Maleinsäureanhydrid unterscheidet sich von der Fumaraminsäure charakteristisch durch die Leichtigkeit, mit der sie mit verdünntem, wässrigem Alkali Ammoniak verliert und in Maleinsäure zurückverwandelt wird. Das Additionsproduct von Anilin an Maleinsäureanhydrid ist schwerer zersetzlich,

es geht mit alkoholischem Kali in Fumarsäure über, dasselbe thut die Maleinaminsäure mit alkoholischem Kali. Dieses Reagens spaltet meiner Auffassung nach erst den Lactonring, dann das Ammoniak oder Anilin ab, während das wässerige Alkali aus der Maleinaminsäure sofort das Ammoniak verdrängt, wodurch das gegen Alkalien beständige γ -Dioxylacton entsteht. Darnach würden den beiden isomeren Amin- und Anilsäuren der Fumar- und Maleinsäure folgende Structurformeln zukommen :

Dem Asparagin, aus dem die Fumaraminsäure entsteht, würde nach dieser Auffassung die seitherige Formel verbleiben :

Zukünftigen Forschungen bleibt es vorbehalten, in eingehenderer Weise, als ich es zur Zeit im Stande bin, diese Anschauungen experimentell zu prüfen. Ich beabsichtigte nur die Richtungen anzudeuten, in denen ich seit einiger Zeit das Gebiet der zweibasischen Säuren, die Anhydride bilden, und ihrer Isomeren in Angriff genommen habe. Bereits ist die vergleichende Untersuchung der Amin- und Anilsäuren der Fumarsäure und der Maleinsäure beträchtlich weiter vorgeschritten, als ich dies im Vorstehenden jetzt schon darzulegen für zweckmäßig hielt. Die Ammoniakverbindungen von Citraconsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid habe ich in Gemeinschaft mit O. Scharfenberg bereitet, ebenso das Mesaconanilsäurechlorid. Ueber diese Versuche werde ich

erst berichten, sobald dieselben eine gröfsere Abrundung erlangt haben.

Am Schlusse dieser Abhandlung wende ich mich gegen einige Bemerkungen von Herrn C. A. Bischoff*), mit deren Inhalt ich nicht einverstanden bin. Vor Kurzem wies ich auf den Einfluss der Atome oder Atomgruppen hin, welche mit dem in allen Anhydriden der Maleinsäurereihe vorhandenen Rest :

verbunden sind, auf die Fähigkeit dieses Restes durch Aufnahme von einem Molekül Wasser das Hydrat einer zweibasischen Säure zu bilden.

Herr Bischoff glaubt diese Erscheinung in folgender Art erklären zu können :

„Der Umstand, dafs Fumar- und Maleinsäure beide als solche, aber nur in einer Anhydridform existiren, dafs wir von der Pyrocinchonsäure und Xeronsäure nur die Anhydride kennen, kann vom Standpunkt der räumlichen Anschauung offenbar am besten so erklärt werden, dafs einmal durch die von Herrn Wislicenus betonte Configuration der Molekeln eine Annäherung der Carboxylgruppen stattfindet, wie sie in den beiden Formeln :

ihren Ausdruck findet. Zweitens aber ist unverkennbar der Einfluss der Methyl- und Aethylgruppen. Man deutet denselben offenbar so am richtigsten, dafs man annimmt, der Ersatz von Wasserstoffatomen durch diese Gruppen bedingt eine weitere Annäherung der Carbonylgruppen aneinander,

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 620.

welch' letztere offenbar zusammenhängt mit der Verringerung der Entfernung der beiden doppelt mit einander gebundenen Kohlenstoffatome. Daraus kann gefolgert werden, daß der von den Hydroxylgruppen beanspruchte Platz innerhalb der Molekel nicht mehr vorhanden ist und dieselben zur Abspaltung von Wasser veranlaßt werden.“

Auf diesen „Standpunkt der räumlichen Anschauung“ will ich Herrn Bischoff zu folgen versuchen. Von diesem Standpunkt aus bleibt das Bestreben von Wasserstoff und Hydroxyl sich mit einander zu Wasser zu verbinden, außer Betracht. Von den Salzen und Aethern der fraglichen Säuren, der Pyrocinchonsäure z. B., ist offenbar nichts zu sehen. Nimmt im Silbersalz Ag und OAg , im Methyläther CH_3 und OCH_3 keinen Platz ein? Ich dachte immer sie nähmen den Platz von H und OH im hypothetischen Säurehydrat ein und war der Ansicht, daß durch den Eintritt von Methyl-, Aethyl-, Phenyl- an Stelle des Aethylenwasserstoffs im Maleinsäureanhydrid die Vertheilung der Valenz eine derartige wird, daß das Wasser austreten kann, während die Salze und Aether ganz beständig sind.

Ich sehe in der Beeinflussung der Anhydridbildung in der Maleinsäurereihe durch Einführung von Alkyl- und Phenylgruppen an Stelle der Aethylenwasserstoffatome der Maleinsäure eine Erscheinung, die in inniger Beziehung zu vielen längst bekannten Thatsachen steht.

Wir kennen weder die Glycole mit zwei Hydroxylen an demselben Kohlenstoffatom, noch die Orthocarbonsäuren, z. B. Orthoameisensäure, noch Orthokohlensäure und das gewöhnliche Kohlensäurehydrat, noch die Orthoamide der Säuren u. s. w., wohl aber kennen wir die den hypothetischen Wasserstoffverbindungen entsprechenden Alkyl- oder Metallverbindungen :

unbekannt

unbekannt

unbekannt

unbekannt

unbekannt

unbekannt

Sollte es in den unbekannten Verbindungen den Bestandtheilen eines Moleküls Wasser oder Ammoniak immer an „Platz“ fehlen, während für $-\text{OC}_6\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{OAg}$, $-\text{Ag}$, $-\text{N(C}_6\text{H}_{10})$ der „Platz“ vorhanden ist? Formaldehyd und Acetaldehyd haben noch grosse Verwandtschaft zum Wasser, wenn sie auch keine bestimmten Hydrate damit zu bilden vermögen, Valeraldehyd und Benzaldehyd besitzen keine Verwandtschaft zu Wasser. Ersetzt man in dem Acetaldehyd die drei Atome Wasserstoff der Methylgruppe durch drei Chloratome, so hat man im Chloral einen Aldehyd, der mit Wasser ein wohl definirtes Hydrat, das Orthochloral, bildet. Von allen aufgezählten Aldehyden sind die Diacetate darstellbar, aus denen sich offenbar $\text{O(CO-CH}_3)_2$ viel weniger leicht abspaltet als Wasser aus den entsprechenden Hydraten.

In den angezogenen Erscheinungen ist das gemeinsame Band so unverkennbar, daß ich sie für eine weitere Stütze der Ansicht halte, nach welcher man in den Hydraten der Maleinsäurereihe, in den Salzen und Aethern, überall zwei $-O-X'$ -Gruppen an demselben Kohlenstoffatom anzunehmen hat.

Beiträge zur Kenntnifs des Mesitenlactons und der Isodehydracetsäure;

von *Richard Anschütz, Paul Bendix u. Wilhelm Kerp.*

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

In der Abhandlung : „Ueber Condensationsproducte des Acetessigäthers“ beschreibt Hantzsch *) die glatte Condensation dieses Aethers durch concentrirte Schwefelsäure. Aus dem „ursprünglichen Condensationsproduct“ $C_{18}H_{22}O_9$ wurden zwei Spaltungsproducte gewonnen :

Durch Alkalien wird die Isodehydracetsäure in Mesityloxyd, durch Erhitzen in Mesitenlacton umgewandelt, während aus dem Isodehydracetsäureäthyläther auf diese Weise die s. g. Homomesaconsäure entsteht :

*) Diese Annalen **222**, 1.