

242. Arnold Reissert: Condensationsproducte von β -Anilidosäuren.

(III. Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Anilidobrenzweinsäure.

In einer vor zwei Jahren von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Ferd. Tiemann¹⁾ veröffentlichten kurzen Notiz haben wir diejenigen Verbindungen besprochen, welche man aus der Anilidobrenzweinsäure erhält, wenn man dieselbe über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Das Auftreten der genannten Körper ist schon von Schiller-Wechsler²⁾ beobachtet und in Kürze erwähnt worden. Wir konnten damals über die Constitution dieser Verbindungen, denen wir die Namen »Pyranilpyroönsäure« resp. »Pyranilpyroönsäureesoanhydrid« beilegen, nur Vermuthungen aussprechen, für deren Richtigkeit der experimentelle Beweis noch fehlte. Nachdem ich nunmehr die diesbezüglichen Versuche zum Abschluss gebracht habe, will ich im Folgenden die erhaltenen Resultate darlegen.

Was zunächst die Darstellung der Anilidobrenzweinsäure betrifft, so gestaltet sich dieselbe am Einfachsten folgendermaassen: Je 50 g des nach Schiller-Wechsler's Methode erhaltenen Anilidobrenzweinsäureäthyläthers werden mit 75 g Kalihydrat, in 200 g Wasser gelöst, 4—5 Stunden am Rückflusskühler und dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde ohne Kühler gekocht.

Der Ammoniakgeruch ist dann vollständig verschwunden und die Umwandlung des Aminsäureäthers in die Säure eine vollständige. Die abgekühlte, mit Wasser verdünnte und mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung wird nunmehr mit einer Lösung von 50 g Kupfersulfat und einer solchen von 55 g Natriumacetat versetzt. Das ausfallende Kupfersalz wird in siedendem Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten erhält man alsdann die Säure in blendend weissen, sehr harten, gut ausgebildeten, verwachsenen Prismen.

Die Mutterlauge liefert bei weiterem Einengen eine zweite Krystallisation und die dann noch in Lösung bleibende nicht unbedeutliche Menge der Säure gewinnt man leicht durch Ueberführen in das schwerlösliche salzsaure Salz, welches man absaugt, in

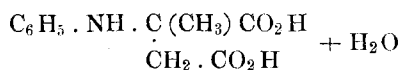
¹⁾ Diese Berichte XIX, 622.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1052.

Wasser löst und mittelst Kupfersulfatlösung in das Kupfersalz verwandelt, aus welchem die Säure wie oben gewonnen wird. In dieser Weise gelingt es die Anilidobrenzweinsäure aus ihrem Amidoäther in fast quantitativer Ausbeute und in sehr reinem Zustande zu gewinnen.

Grössere Krystalle der Säure schmelzen bei 111° im Krystallwasser, werden bei weiterem Erhitzen wieder fest und verflüssigen sich bei 171° von neuem unter Zersetzung. Nach vorherigem Pulvern dagegen bleibt die Säure bis 171° fest.

Die Verschiedenheit dieser Beobachtungen von den Angaben Schiller-Wechsler's, dessen Säure nur undeutlich krystallinisch war und bei 101 — 101° schmolz, veranlasste mich, eine erneute Analyse der von mir erhaltenen Substanz auszuführen. Es wurden dabei folgende auf die Formel der wasserhaltigen Anilidobrenzweinsäure



stimmende Werthe erhalten.

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	54.77	54.71 pCt.
H ₁₅	14	6.23	6.48 »
N	15	5.81	— »
O ₅	80	33.19	— »
	<hr/>	<hr/>	
	241	100.00	

Durch Trocknen der Anilidobrenzweinsäure auf 100° konnte keine vollständige Gewichtskonstanz erzielt werden, da nach dem Entweichen des Krystallwassers schon bei dieser Temperatur eine geringe Zersetzung der Substanz unter Bräunung eintrat. Wenn jedoch nur bis zur beginnenden Verfärbung erhitzt wurde, so entsprach der Gewichtsverlust genau dem für 1 Molekül Wasser berechneten Werthe und die Analyse der zurückbleibenden Substanz bewies, dass dieselbe aus reiner, wasserfreier Anilidobrenzweinsäure bestand.

Wasserbestimmung:

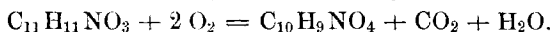
	Theorie	Versuch
H ₂ O	7.47	7.41 pCt.

Analyse der entwässerten Säure:

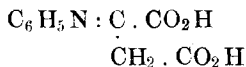
	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	59.19	59.47 pCt.
H ₁₃	13	5.83	6.40 »
N	14	6.28	— »
O ₄	64	28.70	— »
	<hr/>	<hr/>	
	223	100.00	

Condensation der Anilidobrenzweinsäure.

Wenn man die Anilidobrenzweinsäure im offenen Gefäß im Oelbade auf 170—180° erhitzt, bis das anfangs auftretende Schäumen vorüber ist, so erhält man nach dem Erkalten eine schwach gelb gefärbte Masse, welche aus zwei verschiedenen Substanzen besteht, deren Trennung mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist; führt man dagegen die Condensation in der Weise aus, dass man je 15 g der Säure im geschlossenen Rohr 1 Stunde lang auf 180° erhitzt, so besteht der Röhreninhalt nach dem Erkalten aus langen gelben Krystallnadeln, welche mit einer syrupösen Flüssigkeit getränkt sind. Die Krystalle, welche die früher als Pyranilpyroinsäureesoanhydrid beschriebene Verbindung darstellen, werden abgepresst und durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten. Ueber die Constitution dieser Verbindung, sowie der aus ihr entstehenden um 1 Molekül Wasser reicheren Pyranilpyroinsäure hat die Oxydation der letzteren, welche mit einer zweiprocentigen Kaliumpermanganatlösung in der Kälte ausgeführt wurde, entscheidenden Aufschluss gegeben. Es werden bei dieser Reaction auf 1 Molekül Pyranilpyroinsäure vier Atome Sauerstoff verbraucht unter Bildung einer neuen Säure von der Formel $C_{10}H_9NO_4$, welche nach folgender Gleichung aus derselben entsteht:



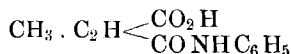
Die nähere Untersuchung dieser Säure hat ergeben, dass in ihr eine Anilbernsteinsäure von der Constitution:



vorliegt.

Da bei der Oxydation ausser dieser Säure nur deren Spaltungsproducte, dagegen keine Spur einer substituirten Anthranilsäure erhalten wurde, so erschien die ursprüngliche Auffassung der Pyranilpyroinsäure als Chinolinderivat¹⁾ unzulässig und die Bildung derselben aus der Anilidobrenzweinsäure musste auf andere Weise als durch ein Eingreifen einer der beiden Carboxylgruppen in den Benzolkern des Anilinrestes erklärt werden.

Die zweite in der ersten Publication in Erwägung gezogene Möglichkeit der intermediären Abspaltung von Anilin und Anlagerung desselben an eine Carboxylgruppe unter Bildung einer Methylfumaranilsäure von der Formel



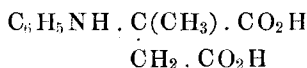
war gleichfalls ausgeschlossen, da die Bildung der Anilbernsteinsäure

¹⁾ Vergl. diese Berichte XIX, 625. Im Tageblatt der Naturforscherversammlung zu Wiesbaden S. 240 sind diese, sowie die weiter unten erwähnten Körper fälschlich als Abkömmlinge des Chinolins beschrieben worden.

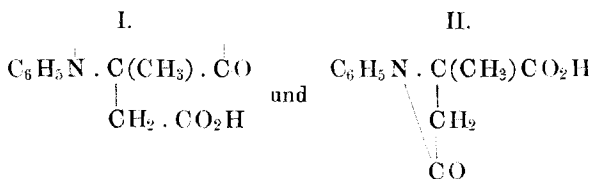
aus einer solchen Verbindung durch Oxydation undenkbar wäre, vielmehr durch die Entstehung der genannten Säure bewiesen ist, dass der Anilinrest in der Pyranilpyroönsäure mit einem Kohlenstoffatom in Bindung steht, dessen andere Affinitäten nicht durch Sauerstoff gesättigt sind.

Dass der Anilinrest in der Anilbernsteinsäure thatsächlich nicht an eine der beiden aus der Anilidobrenzweinsäure stammenden Carboxylgruppen, sondern an eines der beiden anderen Kohlenstoffatome gebunden ist, geht mit Sicherheit daraus hervor, dass die Anilbernsteinsäure zwei freie Carboxylgruppen enthält.

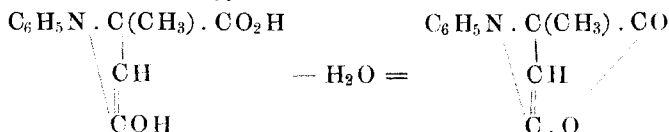
Ist also durch das Ergebniss der Oxydation der Pyranilpyroönsäure festgestellt worden, dass bei Bildung dieser Säure erstens kein Eingreifen einer der Carboxylgruppen der Anilidobrenzweinsäure in den Benzolkern des Anilinrestes und zweitens keine Wanderung des Anilinrestes stattgefunden hat, so ergeben sich bei Betrachtung der Formel der Anilidobrenzweinsäure



nur noch zwei Möglichkeiten für die Art des Austritts von einem Molekül Wasser aus derselben unter Bildung einer einbasischen Säure. Diese Wasserabspaltung kann nur in der Weise vor sich gehen, dass eine der beiden Carboxylgruppen mit der Imidgruppe in Reaction tritt. Es ergeben sich daher für die Pyranilpyroönsäure folgende zwei möglichen Formeln:

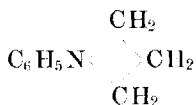


Nun spaltet die Pyranilpyroönsäure beim Erhitzen leicht ein Molekül Wasser ab unter Bildung eines inneren Anhydrides, weshalb man beim Erhitzen der Anilidobrenzweinsäure auch nicht direct Pyranilpyroönsäure, sondern deren Anhydrid erhält. Eine solche Wasserabgabe erscheint aber bei Annahme der Formel I unerklärlich, während sie sich aus Formel II in folgender Weise denken lässt. Diese Formel enthält die Atomgruppierung $-\text{CH}_2:\text{CO}-$ deren leichter Uebergang in $-\text{CH}:\text{COH}-$ oft beobachtet worden ist. Schreibt man nun die Formel II in der veränderten Weise, so wird die Abspaltung von Wasser aus der Pyranilpyroönsäure ohne weiteres verständlich:



Das Pyranilpyroinsäureanhydrid ist mithin das normale Lacton der Pyranilpyroinsäure und soll hinfort auch als solches bezeichnet werden.

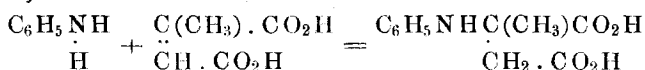
Die Bildung eines ringförmig gebundenen aus 3 Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom bestehenden Complexes ist bisher nicht beobachtet worden, doch zwingen die obigen Betrachtungen dazu, denselben in der Pyranilpyroinsäure anzunehmen. Vielleicht wird es gelingen, aus Trimethylenbromid und Anilin die Muttersubstanz der Pyranilpyroinsäure, das Trimethylenphenylimin von der Formel



zu erhalten.

Darstellung des Pyranilpyroinlactons und der Pyranilpyroinsäure aus Citraconsäure und Anilin.

Im vorigen Jahre¹⁾ sprach Hr. Michael gelegentlich seiner Untersuchung über die Anilide der ungesättigten zweibasischen Säuren die Vermuthung aus, die von mir erhaltene Pyranilpyroinsäure möchte identisch sein mit der von Gottlieb²⁾ aus Citraconsäure und Anilin dargestellten sogenannten Citraconanilsäure und das Pyranilpyroinlacton mit dem von demselben Forscher gewonnenen sogenannten Citraconanil³⁾. Diese Bemerkung des Hrn. Michael veranlasste mich, die genannten Verbindungen nach der Methode von Gottlieb darzustellen und mit den von mir erhaltenen Substanzen zu vergleichen, wobei sich ergeben hat, dass diese Körper in der That identisch sind. Da nun für die von mir erhaltenen Verbindungen die bezüglichen Formeln experimentell begründet waren, so ging daraus mit Sicherheit hervor, dass die Körper, welche beim Erhitzen von gleichen Molekülen Anilin und Citraconsäure nebeneinander entstehen, nicht die ihnen bisher zugeschriebenen Constitutionsformeln besitzen können, mithin nicht als Citraconanil resp. -anilsäure, sondern als Pyranilpyroinlacton und -säure aufzufassen sind. Die Entstehung dieser Verbindungen lässt sich leicht in der Weise erklären, dass man die intermediäre Bildung von Anilidobrenzweinsäure aus Anilin und Citraconsäure annimmt:



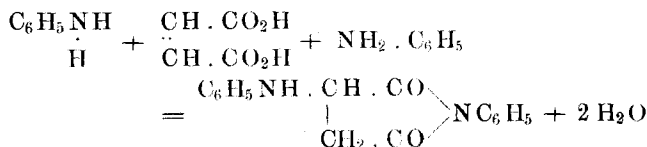
Die Anilidobrenzweinsäure zerfällt alsdann, wie oben beschrieben, in Pyranilpyroinsäure resp. deren Lacton und in Wasser.

¹⁾ Americ. Chem. Journ. IX, No. 3, S. 8.

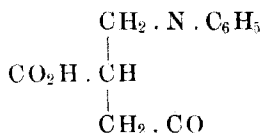
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 77, 280.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 77, 277.

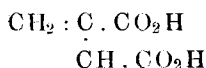
Die Anilidobrenzweinsäure konnte zwar nicht als solche nachgewiesen werden, auch ist mir ihre Darstellung aus Pyranilpyroönsäure nicht gelungen, doch steht die erwähnte Addition von Anilin an eine ungesättigte zweibasische Säure nicht ohne Analogie da. Anschütz und Wirtz ¹⁾ wiesen nach, dass die von Michael ²⁾ aus Maleönsäureanhydrid und Anilin erhaltene und von ihm als Dianilid der Maleönsäure bezeichnete Verbindung in der That als das Anil der Phenylasparaginsäure aufzufassen ist. Die Reaction ist also folgende:



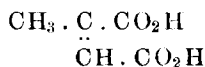
Ferner haben Anschütz und Reuter ³⁾ kürzlich gezeigt, dass die von ihnen durch Einwirkung von Anilin auf Itaconsäureanhydrid in ätherischer Lösung erhaltene Itaconanilsäure verschieden ist von der früher von Gottlieb ⁴⁾ und Michael ⁵⁾ erhaltenen sogenannten Itaconanilsäure. Anschütz und Reuter sprechen dieser letzteren die folgende Formel zu:



Sollte sich diese Auffassung der letztgenannten Forscher als richtig erweisen, worüber die Oxydation der fraglichen Verbindung wohl Aufschluss geben wird, so wäre damit für die Itaconsäure die Formel



endgültig erwiesen, während die Constitution der Pyranilpyroönsäure für die Citraconsäure schon jetzt die Formel



höchst wahrscheinlich macht.

Ich gehe nunmehr zur näheren Beschreibung der gewonnenen Substanzen über.

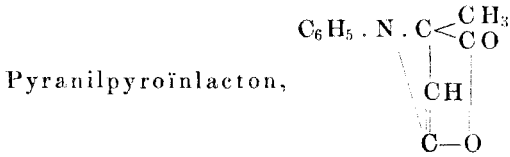
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 137.

²⁾ Americ. Chem. Journ. IX, No. 3, S. 4.

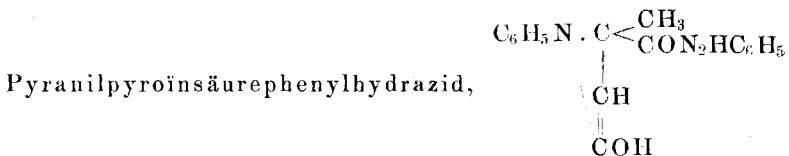
³⁾ Diese Berichte XXI, 958.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 77, 284.

⁵⁾ Americ. Chem. Journ. IX, No. 3, S. 20.



Die Darstellung dieser Verbindung aus Anilidobrenzweinsäure ist bereits früher ¹⁾ beschrieben worden. Zu ihrer Gewinnung aus Citraconsäure verfährt man am zweckmässigsten folgendermaassen. Gleiche Moleküle Citraconsäure und Anilin werden im offenen Gefässe im Oelbade so lange auf circa 170° erhitzt, bis das anfangs auftretende starke Schäumen vorüber ist. Die zuerst gebildete Pyranilpyroïnsäure ist alsdann vollständig in ihr Lacton übergegangen. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol erhält man dasselbe in den wiederholt erwähnten schwach gelblichen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 98°. Den in den früheren Publicationen mitgetheilten Angaben über diese Substanz sei nur noch hinzugefügt, dass sie sich in Mineralsäuren beim Erwärmen löst und beim Erkalten unverändert daraus krystallisirt; mit Wasserdämpfen ist sie schwer flüchtig; in Alkalien löst sie sich bei gelindem Erwärmen zu dem Alkalisalz der Pyranilpyroïnsäure. Um das Pyranilpyroïn-lacton als Lacton zu charakterisiren, wurde die Einwirkung von Phenylhydrazin auf dasselbe studirt. V. Meyer ²⁾ und W. Wislicenus ³⁾ haben gefunden, dass Phenylhydrazin leicht mit Lactonen in Reaction tritt, und Wislicenus zeigte, dass die dabei entstehenden Verbindungen directe Additionsproducte der in Reaction tretenden Körper, und zwar wahrscheinlich die Phenylhydrazide der den Lactonen entsprechenden Oxy-säuren sind.



Löst man Pyranilpyroïn-lacton in verdünnter Essigsäure auf, setzt Phenylhydrazin im Ueberschuss zu und kocht $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler, so setzt die Flüssigkeit beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser eine gelbe Masse ab, welche man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in rein weissen stark glänzenden kleinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 158—159° erhält, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen, in Wasser dagegen fast unlöslich

¹⁾ loc. cit.

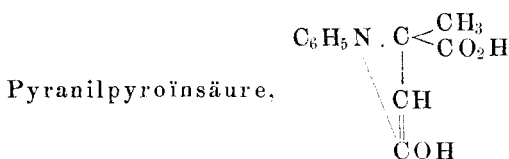
²⁾ Diese Berichte XIX, 1706 u. 2132.

³⁾ Diese Berichte XX, 401.

sind. Die Verbindung besitzt die Formel $C_{17}H_{17}N_3O_2$ und ist mithin durch directe Addition von Pyranilpyroïn lacton und Phenylhydrazin entstanden.

Analyse:

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C_{17}	204	69.15	68.83	—	»
H_{17}	17	5.76	5.82	—	»
N_3	42	14.24	—	14.50	»
O_2	32	10.85	—	—	»
	295	100.00			



Wie früher schon mitgetheilt worden ist, entsteht die Säure beim gelinden Erwärmen ihres Lactons mit Natronlauge. Während die Säure gegen Alkalien eine gewisse Resistenzfähigkeit zeigt, wie ich entgegen den Angaben von Gottlieb fand, wird sie durch Mineralsäuren schon beim gelinden Erwärmen leicht in Citraconsäure und Anilin gespalten; man muss daher beim Abscheiden der Säure aus der Lösung ihres Alkalisalzes durch Schwefelsäure darauf achten, dass die Lösung sich nicht zu sehr erwärme, da in diesem Falle die Ausbeute sehr verringert wird. In überschüssigen Säuren löst sich die Pyranilpyroïn säure in der Kälte nicht auf, ebensowenig in Wasser, dagegen erleidet sie beim Kochen mit Wasser dieselbe Spaltung wie beim Erwärmen mit Säuren. Den Schmelzpunkt der Substanz fand sich stets zu 165° , während Gottlieb 175° angiebt. Die Resultate der Analyse der Säure sind schon früher mitgetheilt worden. Hier seien nur noch die Salze derselben erwähnt: Die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle sind sämmtlich leicht löslich, mit den Salzen der Schwermetalle erhält man aus der neutralen Lösung des Natronsalzes schwer lösliche Niederschläge.

Das Silbersalz bildet weisse Flocken, welche bei raschem Trocknen im Vacuum sich nicht zersetzen.

Ag	Theorie	Versuch	
		I.	II.
	34.61	35.21	34.62 pCt.

Das Kupfersalz wird in blauen, nach dem Trocknen bläulich-weißen Flocken erhalten.

Das Bleisalz fällt als schwerlöslicher, kaum krystallinischer Niederschlag aus.

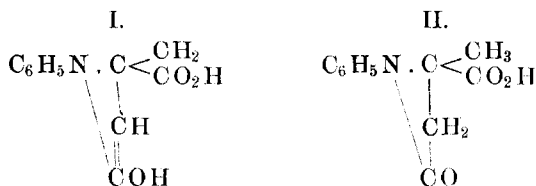
	Theorie	Versuch
Pb	33.66	33.54 pCt.

Zinn- und Quecksilbersalz bilden weisse krystallinische Niederschläge.

Das Eisenoxydsalz erhält man als gelblich-weisse Fällung, welche allmählich dunkelgrün wird.

Nach der von mir aufgestellten Formel für die Pyranilpyroönsäure sollte dieselbe eine Hydroxylgruppe enthalten, doch schlugen sämtliche Versuche, diese oder den Wasserstoff derselben durch andere Atome und Atomgruppen zu substituiren, fehl. Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid¹⁾ führten die Säure stets in ihr Lacton über, die Einwirkung von Jodäthyl und Natrium auf die Säure lieferte keine fassbaren Producte. Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, beim Bromiren in siedender Chloroformlösung konnte die Bildung eines bromhaltigen Körpers in sehr geringer Menge constatirt werden, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

Vielleicht erklärt sich das Fehlschlagen der angeführten Versuche dadurch, dass von den zwei möglichen Formeln für Pyranilpyroönsäure



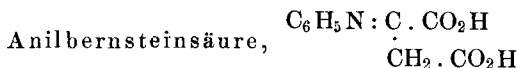
die Formel II die stabile ist und dass der Uebergang in die Formel I nur unter den Verhältnissen eintritt, welche die Bildung des Lactons zur Folge haben. Auch Versuche, die Carboxylgruppe durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure oder durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl zu ätherificiren, hatten keinen Erfolg.

Oxydation der Pyranilpyroönsäure.

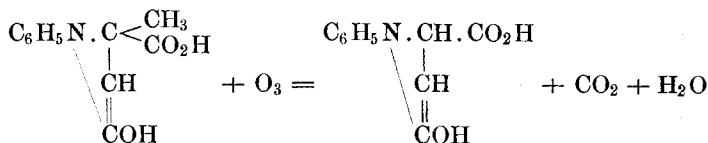
Wie bereits oben ausgeführt, hat die Oxydation der Pyranilpyroönsäure dazu geführt, ihr die oben mitgetheilte Constitution zuzuertheilen. Die Oxydation wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt: Je 10 g Pyranilpyroönsäure werden in der berechneten Menge Natronlauge gelöst, die Lösung auf 300 g verdünnt und darauf eine Lösung von 18 g (berechnet 20 g) Kaliumpermanganat in 2 procentiger Lösung in dünnem Strahle unter lebhaftem Schütteln zufließen gelassen. Es tritt sofort Entfärbung des Permanganats ein. Aus der vom

¹⁾ Vergl. die Versuche von Anschütz, diese Berichte XXI, 957.

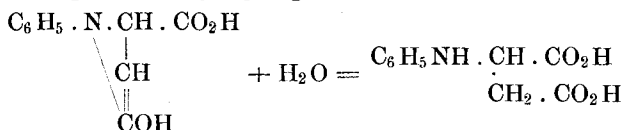
Manganniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Kupfersulfat und Natriumacetat das Kupfersalz der Anilbernsteinsäure in grünen, schwer löslichen Kryställchen aus.



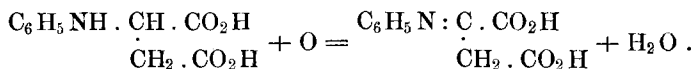
Die Bildung dieser Säure aus Pyranilpyroinsäure lässt sich am einfachsten in der Weise erklären, dass zunächst die Methylgruppe der letzteren in die Carboxylgruppe verwandelt und als solche abgespalten wird; es werden hierzu 3 Atome Sauerstoff verbraucht:



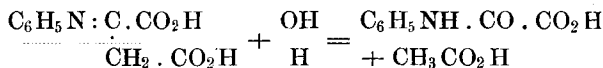
Hierauf wird der viergliedrige Ring durch Wasseraddition gelöst unter Bildung von Phenylasparaginsäure:



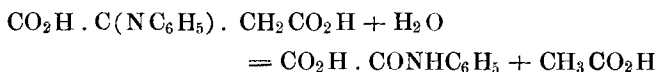
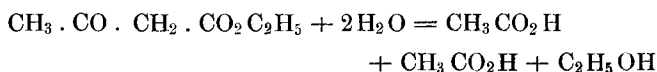
Und endlich wird die letztgenannte Verbindung durch ein viertes Sauerstoffatom in Anilbernsteinsäure übergeführt:



Dass der entstehenden Säure in der That diese Constitution zukommt, geht aus der Spaltung hervor, welche sie beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung erleidet. Sie wird dabei unter Wasseraufnahme glatt in Oxanilsäure und Essigsäure gespalten:



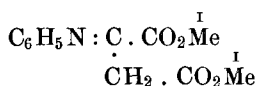
Dieser Zerfall des Moleküls der Anilbernsteinsäure findet ihr Analogon in der Säurespaltung, welche der Acetessigester unter dem Einfluss von Alkalien erleidet:



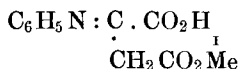
	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C ₁₀	120	57.97	58.25	58.33	58.21	58.09	— pCt.
H ₉	9	4.35	4.97	4.93	4.92	5.03	— »
N	14	6.76	—	—	—	—	7.50 »
O ₄	64	30.92	—	—	—	—	— »
	207	100.00					

Der etwas zu hohe Ausfall sämtlicher Analysenzahlen rührt daher, dass die Säure beim Trocknen stets geringe Zersetzung erleidet.

Die Anilbernstensäure bildet zwei Reihen von Salzen. Versetzt man die neutrale Lösung des Natronsalzes mit Metallsalzlösungen, so entstehen die secundären Salze von der Formel:



während die wässrige Lösung der freien Säure die primären Salze von der allgemeinen Formel:



entstehen lässt. Woraus hervorgeht, dass das Metall an die dem Anilinrest entferntere Carboxylgruppe tritt, wird weiter unten erörtert werden. Von den secundären Salzen seien die folgenden aufgeführt:

Das bereits oben erwähnte Kupfersalz bildet einen zeisiggrünen, schwer löslichen Niederschlag.

	Theorie	Versuch
Cu	23.63	23.77 pCt.

Das Bleisalz ist krystallinisch.

Das Silbersalz bildet einen schweren, weissen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst.

Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz stellengelbe Kryställchendar.

Kalk- und Baryumsalz bilden zarte, ziemlich schwer lösliche Krystalle.

	Theorie	Versuch
Ba	40.06	39.92 pCt.

Das Natronsalz erhält man durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit überschüssiger, alkoholischer Natronlauge. Es bildet kleine Blättchen.

	Theorie	Versuch
Na	18.32	17.78 pCt.

Während die soeben beschriebenen secundären Salze sehr beständig sind und bei 100° getrocknet werden können, ohne sich zu zersetzen, sind die primären anilbernstensäuren Salze sehr unbeständig, so dass

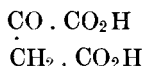
sie nur durch schnelles Trocknen im Vacuum in einen zur Analyse geeigneten Zustand gebracht werden können.

Das Kupfersalz bildet sehr hellgrüne, voluminöse Flocken, die sich in viel Wasser lösen.

	Theorie	Versuch
Cu	13.34	13.38 pCt.

Das Baryumsalz ist besonders charakteristisch. Dasselbe krystallisirt aus verdünnten Lösungen in äusserst stark glänzenden, schönen Blättchen.

Die übrigen primären anilbernsteinsäuren Salze sind sämmtlich ziemlich leicht löslich. Einige Versuche, welche ich anstellte, um die Anilbernsteinsäure durch Ersatz des Anilinrestes in derselben durch Sauerstoff in die bisher vergeblich gesuchte und nur in ihren Estern bekannte Oxalessigsäure¹⁾



überzuführen, scheiterten stets an der erwähnten leichten Zersetzlichkeit der Anilbernsteinsäure in Oxanilsäure und Essigsäure.

β -Anilpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Wie bereits bemerkt, erleiden die primären anilbernsteinsäuren Salze äusserst leicht Zersetzung. Wird ein solches exsiccatorgetrocknetes Salz einige Zeit auf 100° erhitzt, so findet ein Gewichtsverlust statt, welcher dem Austritt einer Carboxylgruppe aus dem ursprünglichen Salze genau entspricht. Aus dem zurückbleibenden Salze lässt sich alsdann eine neue Säure isoliren, welche um eine Carboxylgruppe ärmer ist als die Anilbernsteinsäure und welche sich durch ihr Verhalten in der Hitze als β -Anilsäure zu erkennen gab, wie weiter unten näher ausgeführt werden wird.

Die erwähnte Zersetzung wurde bei dem primären anilbernsteinsäuren Kupfer quantitativ studirt.

Gewichtsverlust bei 100° :

	Theorie	Versuch
CO_2	18.50	18.67 pCt.

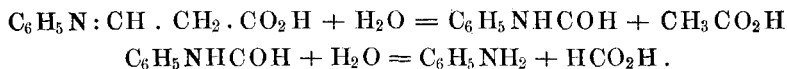
Analyse des zurückbleibenden β -anilpropionsäuren Kupfers:
($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2$)₂ Cu.

	Theorie	Versuch
Cu	16.36	16.16 pCt.

Die β -Anilpropionsäure lässt sich aus ihrem Kupfersalz in der Weise gewinnen, dass man letzteres in heissem Wasser suspendirt,

¹⁾ Vergl. W. Wislicenus, diese Berichte XIX, 3225; XX, 3392.

mit Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt und die Lösung stark einengt. Beim Erkalten krystallisirt alsdann die neue Säure in weichen kleinen Nadelchen heraus, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht gereinigt werden können. β -Anilpropionsäure schmilzt bei 153° , ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Wasser, schwer in Ligroin. Sie ist nicht so leicht zersetzlich wie die Anilbernsteinsäure, beim Kochen mit Säuren oder Alkalien wird sie jedoch in analoger Weise wie diese, d. h. in Formanilid und Essigsäure gespalten. Erstere Verbindung zerfällt gleichzeitig in Anilin und Ameisensäure:



Diese Spaltung der β -Anilpropionsäure ist offenbar analog dem Zerfall der Anilbernsteinsäure in Essigsäure und Oxanilsäure, nur ist die Trennung des α -Kohlenstoffatoms der Säure von dem in β -Stellung befindlichen Atom auffallender, weil in diesem Falle das letztere nicht mehr wie bei der Anilbernsteinsäure mit einer Carboxylgruppe beschwert ist. Es wäre allerdings auch denkbar, dass die Reaction in der Weise verläuft, dass sich zunächst neben Anilin der Halbaldehyd der Malonsäure, $\text{COH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, bildet, welcher bekanntlich nicht beständig ist und daher im Momente seines Entstehens in Essigsäure und Ameisensäure zerfallen könnte.

Aus wässriger Lösung umkrystallisirt und bei 100° getrocknet enthält die β -Anilpropionsäure, wie die Analyse zeigte, noch $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser und entspricht mithin der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \frac{1}{2}\text{aq.} = \text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2\frac{1}{2}$.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	
C ₉	108	62.79	62.49	—	pCt.
H ₁₀	10	5.81	5.92	8.44	»
N	14	8.14	—	—	»
O _{2½}	40	23.26	—	—	»
	172	100.00			

Die Salze der β -Anilpropionsäure sind meist schön krystallisirende Substanzen. Beim Erhitzen der primären anilbernsteinsäuren Salze erhält man sie wasserfrei, aus der wässrigen Lösung der β -Anilpropionsäure oder ihres Natronsalzes ausgefällt, enthalten sie sämmtlich auf 1 Molekül Säure $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

Das Baryumsalz, $(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, ist ein schwer löslicher Niederschlag, welcher aus heissem Wasser umkrystallisirt mikroskopisch kleine breite Prismen und Täfelchen bildet.

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
H ₂ O	3.76	3.91	3.73 pCt.
Ba ¹⁾	29.72	29.63	29.51 »

Das Kupfersalz, $(C_9H_8NO_2)_2Cu + H_2O$, ist ein rein weisser, flockigkrystallinischer Niederschlag.

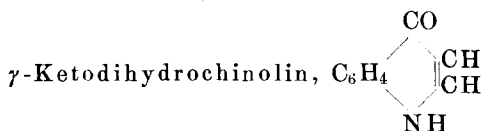
	Theorie	Versuch	
		I.	II.
H ₂ O	4.44	4.40	— pCt.
Cu ¹⁾	16.36	16.30	16.21 »

Das Bleisalz, $(C_9H_8NO_2)_2Pb + H_2O$, zeigt unter dem Mikroskop betrachtet die Gestalt rhombischer Täfelchen.

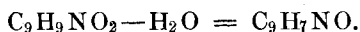
	Theorie	Versuch
H ₂ O	3.28	3.25 pCt.
Pb ¹⁾	38.98	38.64 »

Das Silbersalz bildet kleine schwerlösliche Kryställchen, die sehr beständig sind.

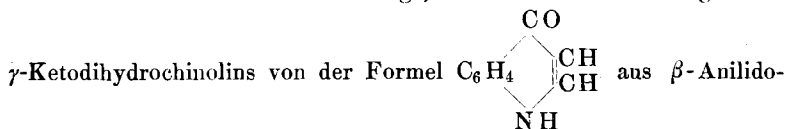
	Theorie	Versuch	
		I.	II.
Ag	40.00	40.00	40.04 ²⁾ pCt.



Wenn man die Anilbernsteinsäure oder die β -Anilpropionsäure einige Zeit auf 160–170° erhitzt, so findet starkes Aufschäumen statt, und wenn dasselbe nachlässt, erstarrt die vorher flüssige Masse zu zu einem gelbgefärbten harten Kuchen. Das entstehende Product ist in beiden Fällen das nämliche, da die Anilbernsteinsäure bei der hohen Temperatur zunächst unter Kohlensäureabspaltung in die β -Anilpropionsäure übergeht. Letztere verliert alsdann Wasser und geht in ein Chinolinderivat von der Formel C_9H_7NO über. Die Reaction ist mithin die folgende:



In einer früheren Mittheilung³⁾ habe ich die Bildung eines

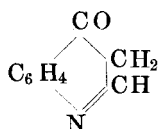


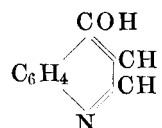
¹⁾ Im entwässerten Salz.

²⁾ Aus primärem anilbernsteinsaurem Silber.

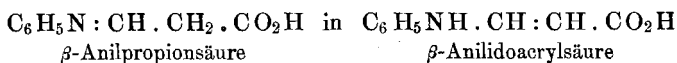
³⁾ Diese Berichte XX, 3109.

acrylsäure beschrieben; man sollte in diesem Falle die Bildung einer

isomeren Substanz von der Constitution C_6H_4  erwarten,

welche spontan in die enantiomorphe Form C_6H_4  übergehen müsste.

Eine solche Verbindung bildet sich jedoch nicht, sondern es entsteht, wie gesagt, das schon bekannte γ -Ketodihydrochinolin vom Schmelzpunkt 235° , und es ist mir gelungen, die Anwesenheit einer Imid- sowie einer Carbonylgruppe in demselben durch Darstellung eines Acetylderivats und eines Hydrazons nachzuweisen. Man ist daher gezwungen, eine der Condensation vorhergehende Umwandlung der Säure



anzunehmen.

Die Reaction ist eine sehr wenig glatte und die Ausbeute eine geringe, da sich Nebenproducte in grosser Menge bilden, von denen namentlich Carbanilid und Oxanilid nachgewiesen werden konnten. Die Reinigung des γ -Ketodihydrochinolins geschieht am besten in der Weise, dass man die gepulverte Reactionsmasse nach einander mit Alkalien, Säuren und verdünntem Alkohol auskocht. Der rein weisse Rückstand wird alsdann in viel absolutem Alkohol gelöst, woraus das γ -Ketodihydrochinolin beim Erkalten der Lösung in langen, weissen, glänzenden Nadeln anschießt. Der Körper besitzt die schon früher¹⁾ beschriebenen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse. Beim Leiten seiner Dämpfe über erhitzten Zinkstaub konnte Chinolin erhalten werden.

Die Analyse ergab:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₉	108	74.48	73.97	74.23	— pCt.
H ₇	7	4.83	5.43	5.09	— »
N	14	9.65	—	—	9.62 »
O	16	11.04	—	—	— »
	145	100.00			

¹⁾ loc. cit.

N-Acetyl- γ -ketodihydrochinolin.

Wird γ -Ketodihydrochinolin einige Zeit mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht, das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser zersetzt und die Lösung mit Wasser stark verdünnt, so scheidet sich eine rein weisse voluminöse Masse ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig kleine weiche Nadelchen vom Schmelzpunkt 228° bildet, die sich leicht in siedendem Alkohol, Eisessig und Aether, schwer in Benzol und Chloroform lösen und in Ligroin und Wasser unlöslich sind.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₁	132	70.59	70.25	70.34 pCt.
H ₉	9	4.81	5.22	5.12 »
N	14	7.49	—	— »
O ₂	32	17.11	—	— »
	187	100.00		

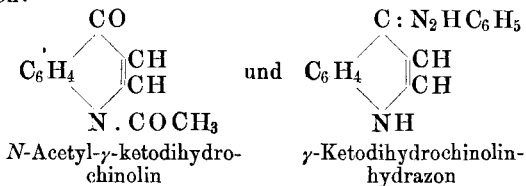
 γ -Ketodihydrochinolinhydrazon¹⁾.

Erwärmt man moleculare Mengen von Phenylhydrazin und γ -Ketodihydrochinolin im Reagenzglas, so tritt, sobald die Temperatur eine gewisse Höhe erreicht hat, eine heftige Reaction ein; die Masse schäumt auf, erhitzt sich stark, Wasserdämpfe entweichen und das Ganze erstarrt zu einem spröden gelbgefärbten Glase. Man pulvert dasselbe, wäscht es zuerst mit Essigsäure und krystallisirt dann aus verdünntem Alkohol um. Auf diese Weise werden kleine hellgelbe Krystallnadelchen vom Schmelzpunkt 168° erhalten, welche sich leicht in Aether, etwas schwerer in Alkohol und nicht in Wasser lösen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab auf die Formel C₁₅H₁₃N₃ stimmende Werthe.

	Theorie	Versuch
N	17.87	18.09 pCt.

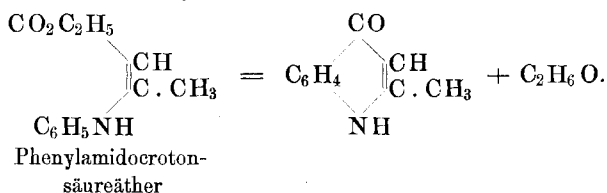
Zur Darstellung weiterer Derivate reichte die erhaltene geringe Menge des γ -Ketodihydrochinolins nicht aus, immerhin aber war durch den Nachweis der Existenz zweier Verbindungen von der resp. Constitution:



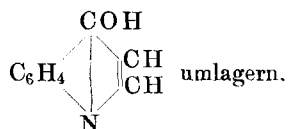
die Constitution des γ -Ketodihydrochinolins sichergestellt.

¹⁾ Vergl. E. Fischer: Ueber die Hydrazone, diese Berichte XXI, 984.

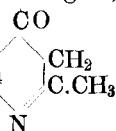
Es scheint mir von einigem Interesse zu sein, dass die in Parastellung befindlichen Atomgruppen NH und CO in dem genannten Körper sich nicht zu N.CO.H vereinigen, da sich daraus Schlüsse auf die Constitution gewisser anderer Chinolinabkömmlinge ziehen lassen. So müsste z. B. dem γ -Oxychinaldin von Conrad und Limpach¹⁾, falls dasselbe aus einem Phenylamidocrotonsäureäther entstanden wäre, die folgende Constitution zukommen:

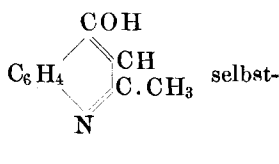


Eine solche Verbindung könnte sich aber nach den von mir gemachten Erfahrungen nicht in die Form eines γ -Oxychinaldins



Mithin muss das aus Acetessigester und Anilin entstehende Product nicht die Formel eines Phenylamidocrotonsäureäthers, sondern eines β -Anilbuttersäureäthers, $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{N} : \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$ besitzen, resp. bei der Bildung eines Chinolinderivates sich in einen solchen umlagern,

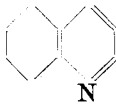
und dem γ -Oxychinaldin kommt alsdann die Pseudoform $\text{C}_6 \text{H}_4$ 


zu, deren Uebergang in die Modification $\text{C}_6 \text{H}_4$  selbstverständlich wäre.

Es scheint mir durch diese Betrachtungen erwiesen zu sein, dass in γ -Oxychinaldin, einem normalen Chinolinderivat, die Vertheilung der doppelten Bindungen des Pyridinkernes dieselbe ist wie im Benzol. In dem von mir dargestellten γ -Ketodihydrochinolin dagegen ist die Existenz einer zu der gemeinsamen Bindungsstelle des Pyridin- und Benzolkerns in Parastellung sich befindenden doppelten Bindung be-


¹⁾ Diese Berichte XX, 944.


wiesen. Das γ -Oxychinaldin leitet sich mithin von einem Chinolin

von der Formel  ab, während dem dem γ -Ketodihydro-

chinolin zu Grunde liegenden Dihydrochinolin die Formel  zukäme.

Diese Verhältnisse sprechen einigermaassen für die von Lellmann zur Erklärung der Existenz einer achten Chinolincarbon-

säure ins Feld geführten Hypothese, nämlich dass der Pyridinring im Chinolin, resp. dessen Derivaten bald in der Form , bald

in der Form  existire¹⁾.

243. Arnold Reissert: Condensationsproducte von β -Anilidosäuren.

[IV. Mittheilung.]

Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No DCCX; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Reduction der Pyranilpyroönsäure.

Ogleich, wie in der vorigen Abhandlung mitgetheilt, die Oxydation der Pyranilpyroönsäure über die Constitution derselben sicheren Aufschluss gegeben hatte, so habe ich dennoch versucht, noch weitere Derivate dieser Substanz zu erhalten. Da die Bemühungen, durch Substitution zu Abkömmlingen der Pyranilpyroönsäure zu gelangen, fehlschlügen, so habe ich die Säure der Reduction unterworfen und dabei einige weitere mit der der Pyranilpyroönsäure zuertheilten Constitution in Einklang stehende Resultate gewonnen.

Da die Pyranilpyroönsäure beim Erwärmen mit Mineralsäuren Zersetzung erleidet, so wurde die Reduction in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub ausgeführt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 318.