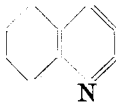





wiesen. Das  $\gamma$ -Oxychinaldin leitet sich mithin von einem Chinolin

von der Formel  ab, während dem dem  $\gamma$ -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  existire<sup>1)</sup>.

### 243. Arnold Reissert: Condensationsproducte von $\beta$ -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 Oxy- dation 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, fehlschlugen, so habe ich die Säure der Reduction unterworfen und dabei einige weitere mit der der Pyranilpyroönsäure zuertheilten Con- stitution in Einklang stehende Resultate gewonnen.

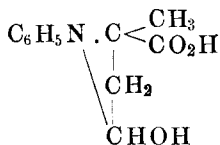
Da die Pyranilpyroönsäure beim Erwärmen mit Mineralsäuren Zersetzung erleidet, so wurde die Reduction in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub ausgeführt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 237, 318.

Man löst trockene Pyranilpyroönsäure in Eisessig und erhält die Lösung unter fortwährendem Zusatz kleiner Portionen Zinkstaub so lange im Sieden, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser keinen Niederschlag, sondern nur noch schwache Trübung zeigt. Dieser Zeitpunkt tritt nach wenigen Minuten ein. Die Lösung wird nun stark mit Wasser verdünnt, die Essigsäure fast vollständig neutralisirt und die abgekühlte Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten einen nur theilweise erstarrenden Rückstand. Man löst denselben in Ammoniak, filtrirt und säuert mit Schwefelsäure an. Auf diese Weise erhält man einen anfangs öligen, allmählich aber krystallinisch werdenden Niederschlag. Derselbe wird noch einige Male in Ammoniak gelöst und mit Säure abgeschieden. Bei jeder weiteren Reinigung wächst die Krystallisationsfähigkeit der Substanz, bis man sie schliesslich in rein weissen kleinen Nadelchen vom Schmelzpunkt  $143^{\circ}$  erhält. Die Analyse der Verbindung, welche eine Säure darstellt, zeigte, dass die Pyranilpyroönsäure bei der Reduction 2 Atome Wasserstoff aufgenommen hatte, weshalb ich die neue Säure als

#### Dihydropyranilpyroönsäure

bezeichne. Die Addition der Wasserstoffatome hat offenbar an der Stelle der in der Pyranilpyroönsäure vorhandenen doppelten Bindung stattgefunden, und der Dihydropyranilpyroönsäure kommt daher die folgende Formel zu:



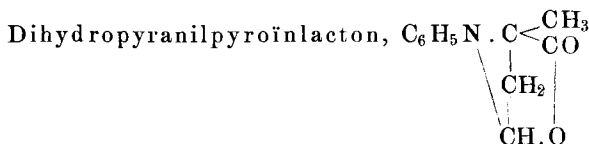
Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	
C <sub>11</sub>	132	63.77	63.23	63.52	—	pCt.
H <sub>13</sub>	13	6.28	6.59	6.77	—	»
N	14	6.76	—	—	7.01	»
O <sub>3</sub>	48	23.19	—	—	—	»
	207	100.00				

Die Säure ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligröin. Ihre Salze sind sämmtlich leicht löslich. Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Beständigkeit, welche der in der Pyranilpyroönsäure ent-

haltene viergliedrige Ring  $\begin{array}{c} \text{N}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$  durch den Eintritt der beiden Wasser-

stoffatome erlangt hat. Während die Pyranilpyroïnsäure bei der Behandlung mit Säuren äusserst leicht Anilin abspaltet, kann man ihr Dihydroderivat mit Säuren und Alkalien kochen, ohne dass eine Spur von Anilin auftritt. Gegen Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid verhält sich die Dihydropyranilpyroïnsäure analog wie die Pyranilpyroïnsäure selbst, d. h. sie geht in ihr Lacton über. Das



entsteht auch, wenn man die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Man reinigt die Verbindung leicht, indem man sie in concentrirter Salzsäure löst und die Lösung unter möglichstem Vermeiden von Erwärmung mit Ammoniak übersättigt. Das Lacton fällt alsdann in kleinen Kryställchen aus der Lösung aus und kann durch mehrmaliges Wiederholen der angeführten Operation gereinigt werden. Es schmilzt bei  $103^{\circ}$ , ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwerer in Ligroïn. Das Dihydropyranilpyroïnlacton stellt eine schwache Base dar, deren Salze schon durch Wasser gespalten werden. Beim Kochen mit Kalilauge geht es in die entsprechende Säure über, Anilinabspaltung tritt dabei nicht auf.

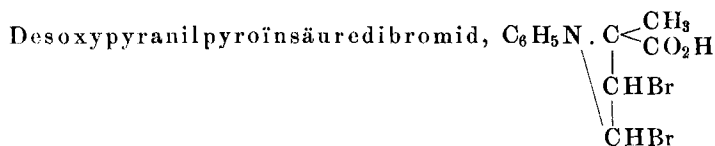
Die Analyse ergab die folgenden auf die Formel  $C_{11}H_{11}NO_2$  berechneten Werthe:

	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	
$C_{11}$	132	69.84	69.76	—	69.56	—	pCt.
$H_{11}$	11	5.82	5.82	—	6.40	—	»
N	14	7.41	—	7.58	—	7.82	»
$O_2$	32	16.93	—	—	—	—	»
	189	100.00					

Derselbe Körper kann direct aus Pyranilpyroïnsäure erhalten werden, wenn dieselbe mit Zinkstaub gemischt im Kohlensäurestrom destillirt wird. Die oben angeführten Analysen III und IV wurden mit auf diesem Wege gewonnener Substanz ausgeführt.

Der Schmelzpunkt des Dihydropyranilpyroïnlactons stimmt überein mit demjenigen des damit isomeren Brenzweinsäureanils, welches sich bei  $104^{\circ}$  verflüssigt<sup>1)</sup>, doch ist die Identität dieser Verbindungen durch die sonstigen Eigenschaften des Dihydropyranilpyroïnlactons, sowie durch seine Bildungsweise ausgeschlossen.

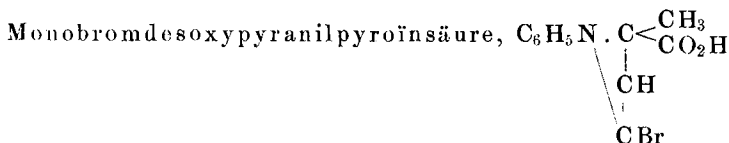
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 90, 139; 91, 105.



Gegen Brom verhält sich die Dihydropyranilpyroinsäure ganz abweichend von der Pyranilpyroinsäure. Bromwasser wirkt auf eine kalte oder siedende wässrige Lösung der ersteren in der Weise ein, dass auf 1 Molekül der Säure 2 Atome Brom verbraucht werden, ohne dass dabei Bromwasserstoff auftritt. Es fällt eine in Wasser unlösliche rein weisse bromhaltige Verbindung aus, deren Bromgehalt nach dem Trocknen auf die Formel  $C_{11}H_{11}NO_2Br_2$  stimmte.

	Theorie	Versuch
Br	45.85	46.22 pCt.

Da die Verbindung bei der Reinigung und namentlich beim Lösen in Natronlauge leicht Bromwasserstoff abspaltet, so wurde sie mit Natronlauge kurze Zeit erwärmt, mit Schwefelsäure gefällt und so in Gestalt mikroskopisch kleiner weisser Kryställchen erhalten.



Wie die Analyse zeigte, kommt der durch Erwärmen des Desoxypyranilpyroinsäuredibromids mit Natronlauge erhaltenen Säure in der That diese Benennung und die Formel  $C_{11}H_{10}NO_2Br$  zu.

Analyse:

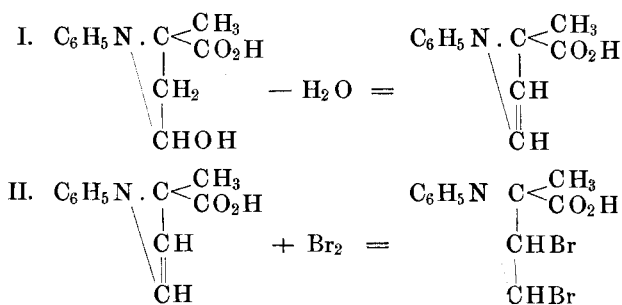
	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
$C_{11}$	132	49.25	49.44	—	—	
$H_{10}$	10	3.73	4.16	—	—	»
N	14	5.23	—	5.51	—	»
$O_2$	32	11.94	—	—	—	»
Br	80	29.85	—	—	29.78	»
	268	100.00				

Die Säure schmilzt bei  $165^\circ$ , ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Sie löst sich nicht in überschüssigen Mineralsäuren und zeigt überhaupt keine basischen Eigenschaften. Letzterer Umstand hat mich veranlasst, dem Desoxypyranilpyroinsäuredibromid die oben mitgetheilte Formel und diese Benennung zuzuertheilen, obgleich die leichte Bromwasserstoffabspaltung aus derselben unter dem Einfluss von Alkalien es nahe legte, diese Substanz

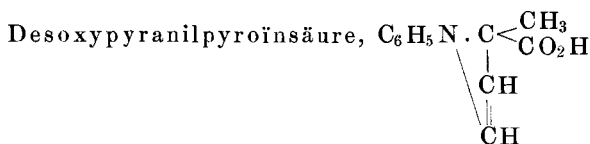
als das bromwasserstoffsäure Salz der Monobromdesoxypyranilpyroinsäure aufzufassen.

Die Salze der Monobromdesoxypyranilpyroinsäure sind wenig charakteristisch, mit Ausnahme des Silbersalzes, welches in schönen kleinen glänzenden Kryställchen ausfällt, die sich jedoch sehr rasch unter Bräunung zersetzen.

Die Bildung des Desoxypyranilpyroinsäuredibromids lässt sich in der Weise erklären, dass die Dihydropyranilpyroinsäure zunächst unter Wasserabspaltung in die weiter unten beschriebene Desoxypyranilpyroinsäure übergeht, welche ihrerseits leicht ein Molekül Brom fixirt unter Bildung ihres Dibromids:



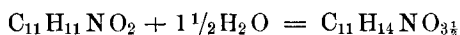
Das Dibromid spaltet alsdann, wie schon erwähnt, Bromwasserstoff ab, unter Bildung der Monobromdesoxypyranilpyroinsäure.



Wird Monobromdesoxypyranilpyroinsäure mit Natriumamalgam und Wasser in gelinder Wärme einige Zeit stehen gelassen, so löst sich die Säure allmählich in dem freiwerdenden Natronhydrat auf. Wenn man dann die Lösung ansäuert, so fällt ein Theil der angewandten bromhaltigen Säure unverändert aus, während eine neue in Wasser leicht lösliche Säure in Lösung bleibt. Man filtrirt daher ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels die Säure in grösstentheils flüssiger Form. Man löst dieselbe in möglichst wenig starkem Ammoniak und fällt mit Schwefelsäure. Auf diese Weise erhält man kleine zarte Kryställchen vom Schmelzpunkt 136°, welche sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Aether, schwer in Benzol und Ligroin lösen. Ihre Salze sind sehr leicht löslich.

Wie die Analyse zeigte, ist bei dieser Reaction das Bromatom der Bromdesoxypyranilpyroinsäure durch Wasserstoff ersetzt worden, ein weiterer Eintritt von Wasserstoff hat jedoch nicht stattgefunden. Das Reactionsproduct ist mithin die Desoxypyranilpyroinsäure von der oben mitgetheilten Constitution.

Die Analyse ergab, dass die Säure noch  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthält, es kommt ihr mithin die folgende zusammengezogene Formel zu:



	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>11</sub>	132	61.11	60.88	61.02	— pCt.
H <sub>14</sub>	14	6.48	6.73	6.65	— »
N	14	6.48	—	—	6.90 »
O <sub>3½</sub>	56	25.93	—	—	— »
	216	100.00			

Die a priori möglich erscheinende Auffassung der wasserhaltigen Desoxypyranilpyroinsäure als Dihydropyranilpyroinsäure +  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser ist dadurch ausgeschlossen, dass letztere Säure, welche wasserfrei krystallisirt, bekannt ist, die Anlagerung eines Moleküls Wasser an die Desoxypyranilpyroinsäure in dem Sinne, dass eine isomere Dihydropyranilpyroinsäure entsteht, erscheint aber sehr unwahrscheinlich.

#### 244. Arnold Reissert: Condensationsproducte von $\beta$ -Anilidosäuren.

(V. Mittheilung.)

{Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXI; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.}

#### Pyridinabkömmlinge aus Anilidobrenzweinsäure.

In einer meiner früheren Mittheilungen habe ich erwähnt, dass beim Erhitzen der Anilidobrenzweinsäure im offenen Gefässe auf 170 bis 180° sich zwei Körper nebeneinander bilden. Die eine dieser Verbindungen ist das bereits früher eingehend beschriebene Pyranilpyroinlacton, für die zweite ergab die Analyse die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Die Trennung und Reinigung der beiden entstandenen Producte geschieht am besten in folgender Weise: Die Reactionsmasse wird zunächst mit Aether aufgenommen und das Lösungsmittel verdunstet.