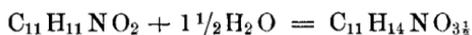


Wie die Analyse zeigte, ist bei dieser Reaction das Bromatom der Bromdesoxypyranilpyroinsäure durch Wasserstoff ersetzt worden, ein weiterer Eintritt von Wasserstoff hat jedoch nicht stattgefunden. Das Reactionsproduct ist mithin die Desoxypyranilpyroinsäure von der oben mitgetheilten Constitution.

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.	I.	II.	III.
C ₁₁	132	61.11	60.88	61.02	— pCt.
H ₁₄	14	6.48	6.73	6.65	— »
N	14	6.48	—	—	6.90 »
O _{3½}	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 β -Anilidosäuren.

(V. Mittheilung.)

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

Pyridinabkömmlinge aus Anilidobrenzweinsäure.

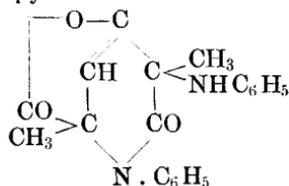
In einer meiner früheren Mittheilungen habe ich erwähnt, dass beim Erhitzen der Anilidobrenzweinsäure im offenen Gefäße auf 170 bis 180° sich zwei Körper nebeneinander bilden. Die eine dieser Verbindungen ist das bereits früher eingehend beschriebene Pyranilpyroinlacton, für die zweite ergab die Analyse die Formel C₂₀H₁₈N₂O₃.

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.

Es hinterbleibt alsdann ein Gemenge der gelblichen Nadeln des Pyranilpyroïn lactons mit kleinen, weissen Krystalltäfelchen. Man wäscht die Masse mit Aether so lange aus, bis das Lacton vollständig in Lösung gegangen und die zurückbleibende Masse rein weiss geworden ist. Da mit dem Pyranilpyroïn lacton gleichzeitig eine beträchtliche Menge des zweiten Condensationsproductes in Lösung geht, so trennt man zweckmässig die beiden Verbindungen nach dem Verdunsten des Aethers in der Weise, dass man die Masse mit verdünnter Natronlauge in gelinder Wärme einige Zeit digerirt. Es geht dabei fast nur das Pyranilpyroïn lacton als Natronsalz in Lösung. Man filtrirt, vereinigt den Rückstand mit dem bei dem Waschen mit Aether vorher ungelöst gebliebenen Theil und krystallisirt aus absolutem Alkohol um, wobei die stets noch beigemengten geringen Quantitäten von Pyranilpyroïn lacton in Lösung bleiben.

Ueber die Constitution dieses aus der Anilidobrenzweinsäure erhaltenen, complicirt zusammengesetzten Condensationsproductes sowie seiner Derivate haben die von mir angestellten Versuche einen definitiven Aufschluss nicht gegeben; wenn ich daher im folgenden den genannten Verbindungen bestimmte Formeln und Namen beilege, so geschieht das mit allem Vorbehalte. Die Gründe, welche mich veranlasst haben, den hier beschriebenen Körpern die von mir gewählten Formeln zuzuertheilen, werden weiter unten in Kürze aufgeführt werden.

N-Phenyl- α -keto- γ -oxy- β - α_1 -dimethyl- β -anilido- β_1 -tetrahydropyridincarbonensäurelacton.



Diese Verbindung, welche direct neben Pyranilpyroïn lacton aus Anilidobrenzweinsäure entsteht, und deren Trennung von letzterem bereits oben beschrieben worden ist, krystallisirt aus absolutem Alkohol in weissen, glänzenden, harten Prismen, vom Schmp. 135°, bei langsamem Verdunsten ihrer ätherischen Lösung hinterbleibt sie in Gestalt farbloser Täfelchen, deren krystallographische Bestimmung Hr. Dr. Fock die Güte hatte auszuführen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Hr. Dr. Fock theilt mir über seinen Befund das Folgende mit:

Krystallsystem monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0.5109 : 1 : 0.8069.$$

$$\beta = 89^\circ 22'.$$

Beobachtete Formen:

$$b = (010), \quad p = (111), \quad o = (\bar{1}11), \\ s = (101) \text{ und } \omega = (\bar{1}21).$$

Kleine glänzende, fast farblose Krystalle, meist tafelförmig nach der Symmetrieebene. Scheinbar rhombisch, da die Winkel der hinteren und vorderen Pyramide innerhalb der Fehlergrenzen der Messung übereinstimmen. Erst die optische Untersuchung lehrte die Zugehörigkeit der Substanz zum monosymmetrischen System. Das Hemidoma *s* trat nur als kaum merkbare Abstumpfung der Pyramide *p* auf.

	Beobachtet	Beobachtet
$p : p = 111 : \bar{1}11 = 46^\circ 46'$	—	—
$o : o = \bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1 = 47^\circ 8'$	—	—
$p : o = 111 : \bar{1}11 = 101^\circ 8'$	—	—
$p : o = 111 : 11\bar{1} = 59^\circ 8'$	—	$59^\circ 17'$
$o : s = \bar{1}11 : 101 = 67^\circ 3'$	—	$67^\circ 25'$
$\omega : \omega = \bar{1}21 : \bar{1}\bar{2}1 = 82^\circ 8'$	—	$82^\circ 20'$
$\omega : s = \bar{1}21 : 101 = \text{circa } 71'$	—	$71^\circ 37'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Nähere optische Untersuchung wegen der geringen Grösse der Krystalle nicht durchführbar.

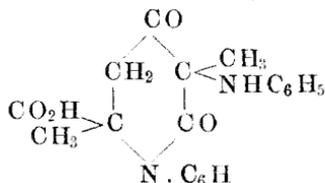
Das Lacton ist ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Die Analyse ergab die folgenden auf die Formel $C_{20}H_{18}N_2O_3$ stimmenden Werthe:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	III.	IV.	V.
C_{20}	240	71.86	71.33	71.86	— pCt.
H_{18}	18	5.39	5.96	5.84	— »
N_2	28	8.38	—	—	8.80 »
O_3	48	14.37	—	—	— »
	334	100.00.			

Kocht man das Lacton mit Natronlauge, so geht es allmählich in Lösung unter Bildung des Natronsalzes der

N-Phenyl- α - γ -diketo- β - α_1 -dimethyl- β -anilido- α_1 -piperidin-carbonsäure,



welche man durch genaues Neutralisiren der Lösung mit Schwefelsäure als rein weisse käsige Masse erhält; durch wiederholtes Lösen in Alkali und Fällen mit Schwefelsäure wird sie schliesslich in ein rein weisses, mikrokristallinisches Pulver umgewandelt. Die Säure schmilzt bei 150°, sie löst sich sehr leicht in überschüssigen Mineralsäuren, ist ferner leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, schwerer in Wasser und Chloroform und unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

Die Analyse ergab die von einer Substanz der Formel $C_{20}H_{20}N_2O_4$ zu erwartenden Werthe:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C_{20}	240	68.18	68.15	68.16	67.97	— pCt.
H_{20}	20	5.68	6.01	6.11	5.74	— »
N_2	28	7.96	—	—	—	8.26 »
O_4	64	18.18	—	—	—	— »
	352	100.00.				

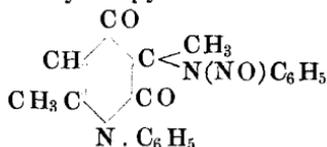
Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure geht die Säure unter Wasserabspaltung in ihr Lacton über.

Die Salze sind grösstentheils zu zersetzlich, um zur Analyse gebracht werden zu können, mit Ausnahme des Natronsalzes, welches aus einer stark alkalischen Lösung der Säure in Natronlauge auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser in seidglänzenden Blättchen erhalten wird. Das Salz besitzt die Formel $C_{20}H_{19}N_2O_4Na$.

Na	Theorie		Versuch	
			I.	III.
	6.15		6.14	6.06 pCt.

Das Silbersalz fällt in schönen, weissen Krystallflocken aus, welche sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung eines Silberspiegels zersetzen.

N-Phenyl- α - γ -diketo- β - α_1 -dimethyl- β -nitrosanilidotetrahydropyridin



Diese Verbindung bildet sich leicht in quantitativer Menge, wenn man die vorher beschriebene Säure in verdünnter Schwefelsäure löst und unter häufigem Umschütteln langsam eine Lösung von Kaliumnitrit zuziessen lässt. Es fällt alsdann eine gelbe in Säuren unlösliche Masse aus, welche abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt

glänzende, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 204° bildet. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Alkohol, Ligroin und Aether, leicht in Benzol und Chloroform.

Die Analyse ergab mit der oben angegebenen Formel übereinstimmende Werthe:

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C ₁₉	228	68.06	67.76	—	»
H ₁₇	17	5.07	5.10	—	»
N ₃	42	12.54	—	12.90	»
O ₃	48	14.33	—	—	»
	335	100.00			

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Säure C₂₀H₂₀N₂O₄ ist dreifacher Art:

1. Eine Nitrosogruppe tritt in die Imidgruppe des Anilinrestes ein.
2. Die Carboxylgruppe wird abgespalten.
3. Das an Stelle der Carboxylgruppe getretene Wasserstoffatom wird mit einem Wasserstoffatom der benachbarten CH₂-Gruppe aboxydirt.

Diese Einwirkung der salpetrigen Säure auf die beschriebene Verbindung war es hauptsächlich, welche mich zu der mitgetheilten Auffassung derselben als Pyridinabkömmling veranlasste. Denn diese Reaction zeigt, dass von den beiden in ihr enthaltenen Anilinresten nur der eine noch eine Imidgruppe enthält, während der andere doppelt gebunden ist, mithin sein Stickstoffatom aller Wahrscheinlichkeit nach einem ringförmig angeordneten Atomcomplex angehört. Ferner erinnert die Aboxydation der beiden Wasserstoffatome durch salpetrige Säure an die ganz analoge Reaction, welche Hantzsch¹⁾ beim Dihydrocollidindicarbonsäureäther beobachtete.

Um die beschriebenen Verbindungen als Abkömmlinge des Pyridins zu kennzeichnen, habe ich versucht die Säure in siedender alkoholischer Lösung mit Natrium zu reduciren, um zu einem sauerstofffreien Piperidinderivat zu gelangen. Wenngleich hierbei die erwartete Elimination des Sauerstoffs nicht eintrat, so ergaben sich immerhin einige Thatsachen, welche für meine Auffassung der genannten Verbindungen als Pyridinderivate sprechen. Zunächst trat bei der Reduction ein sehr deutlicher lebhaft an Piperidinbasen erinnernder Geruch auf; ferner wurde Anilin abgespalten und das entstehende Reactionsproduct war noch stickstoffhaltig, ein Anzeichen für die verschieden feste Bindungsform der beiden im Ausgangsmaterial enthaltenen Anilinreste.

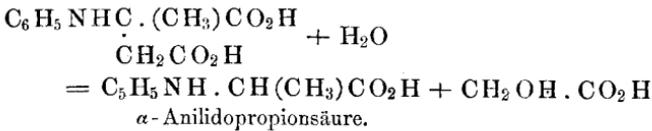
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 40.

Die Entstehung von Pyridinderivaten der angeführten Constitution aus Anilidobrenzweinsäure lässt sich in folgender Weise veranschaulichen:

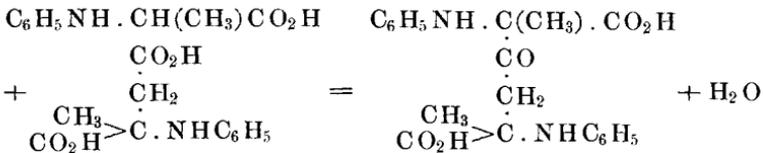
Ich habe beobachtet, dass bei der Condensation der Anilidobrenzweinsäure stets Glykolsäure gebildet ist; dieselbe wurde isolirt und in Gestalt ihres Kupfersalzes analysirt:

	Theorie	Versuch
Cu	29.71	29.48 pCt.

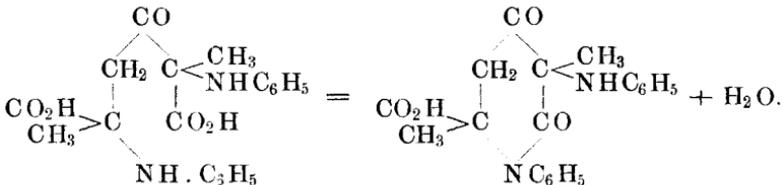
Die Entstehung dieser Säure deutet auf eine Spaltung des Moleküls der Anilidobrenzweinsäure in folgendem Sinne hin:



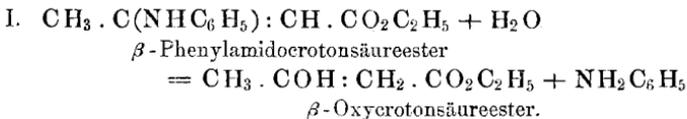
Man könnte nun annehmen, dass ein Molekül der so gebildeten α -Anilidopropionsäure mit einem weiteren Molekül Anilidobrenzweinsäure in der Weise sich vereinigte, dass eine Carboxylgruppe der letzteren an das α -Kohlenstoffatom der ersteren heranträte:

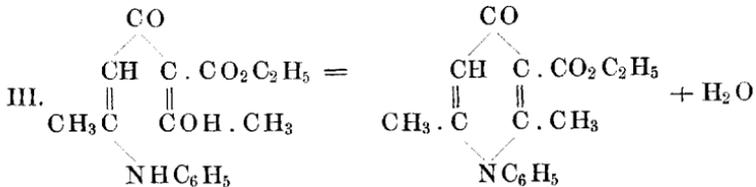
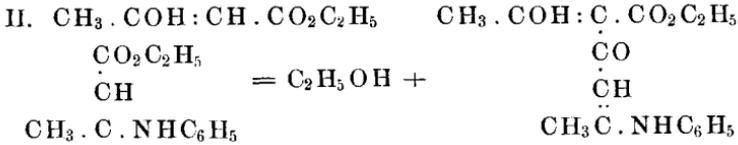


Ein solches Condensationsproduct aus gleichen Molekülen Anilidobrenzweinsäure und α -Anilidopropionsäure könnte aber beim Erhitzen eine Säure von der oben angeführten Constitution und der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ in folgender Weise liefern:



In ganz ähnlicher Weise erklärten Conrad und Limpach die Bildung des Phenyllutidonmonocarbonsäureesters aus β -Phenylamidocrotonsäureester, nur dass in diesem Falle an Stelle der Glykolsäure Anilin abgespalten wird. Die Reaction verläuft in folgenden Phasen:





Der definitive Beweis für die Richtigkeit meiner Anschauung muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

245. Augusto Piccini: Ueber die Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf die Titansäure. (Zur Wahrung der Priorität.)

(Eingegangen am 3. April.)

Es sei mir gestattet, bezüglich der neulich erschienenen Abhandlung des Hrn. Professor A. Classen¹⁾, daran zu erinnern, dass ich schon im Jahre 1882 mittelst einer strengen und exacten Methode den Nachweis geliefert habe, dass die Titansäure (TiO₂) in schwefelsaurer Lösung durch Barymsperoxyd in TiO₃ verwandelt wird²⁾. Bei jener Gelegenheit habe ich auch einige Zwischenproducte beschrieben, die bei der mehr oder weniger vollständigen Oxydation der Titansäure entstehen, und dieser allein thut Hr. Professor Classen Erwähnung, indem er sie ohne weiteres als Gemische betrachtet. Beim Arbeiten nach der von mir angegebenen Weise erhält man tatsächlich immer Niederschläge von jener bestimmten Zusammensetzung. Da ich jedoch wohl wusste, welche Vorsichtsmaassregeln in solchen Fällen geboten seien, habe ich die entsprechenden Formeln zum einfachen Zwecke, die Analysenresultate besser hervortreten zu lassen, mitgetheilt, und bin zu dem Schlusse gelangt, dass: »aus dieser Lösung

¹⁾ Diese Berichte XXI, 370.

²⁾ Atti della R. Accademia dei Lincei zu Rom XIII. — Gazz. Chim. XIII, 57.