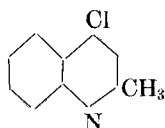
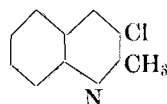


wohlberechtigte Annahme macht, dass beide Reactionen auf gleiche Weise erfolgen:

Setzt man somit gleiche Stellung für das Chlor und das Brom voraus, so kann das aus dem Methylketol erhaltene Monochlorchinaldin, welches bei 71—72° schmilzt, nur das β -Chlorchinaldin sein, da die einzige noch mögliche Chlorverbindung, welche das Chlor in der γ -Stellung enthält, das von M. Conrad und L. Limpach¹⁾ entdeckte γ -Chlorchinaldin, bei 42—43° schmilzt, und daher sicher von dem aus dem Methylketol erhaltenen verschieden ist:



Chlorchinaldin von Conrad und Limpach.



Chlorchinaldin aus Methylketol.

Hiernach ist schliesslich endgültig bewiesen, dass bei der Verwandlung der Indole in Chinolinderivate durch die Chloroform- oder Bromoformreaction, wie bei den entsprechenden Umwandlungen des Pyrrols, das in den Pyrrolkern eintretende Kohlenstoffatom in dem dadurch entstehenden Pyridinring die β -Stellung einnimmt. Bei der Einwirkung des Jodmethyls auf die Indole tritt die Methylengruppe hingegen in die α -Stellung ein, wahrscheinlich weil die dabei gebildeten Hydrochinoline secundäre Basen sind.

Padua, 30. Mai 1888. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

357. Arnold Reissert: Zur Constitution der Pyranilpyroönsäure, des Pyranilpyroönlactons und der Anilbernsteinsäure; Antwort an Hrn Anschütz.

(Eingegangen am 14. Juni.)

In einer kürzlich in den »Annalen der Chemie« veröffentlichten Abhandlung²⁾ bespricht Hr. Anschütz die Constitution der von mir als Pyranilpyroönsäure bezeichneten Substanz. Hr. Anschütz führt eine Reihe von Gründen an, welche ihn zu einer von der meinigen³⁾ abweichenden Ansicht über die Constitution der Pyranilpyroönsäure

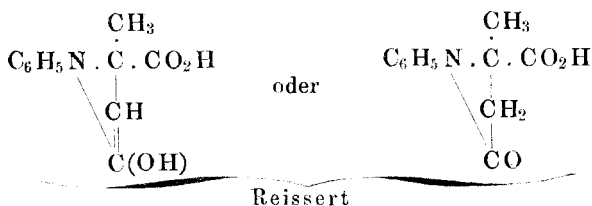
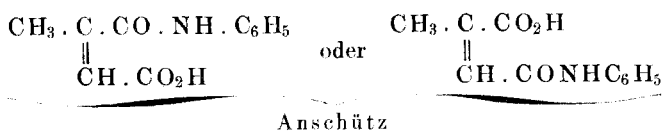
¹⁾ Diese Berichte XX, 952.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 115.

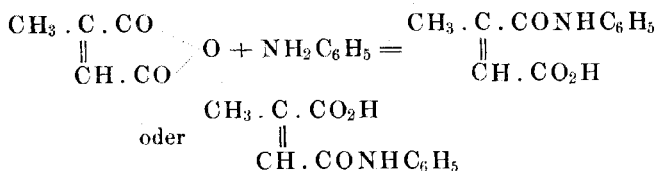
³⁾ Diese Berichte XXI, 1364.

und der aus ihr gewonnenen Derivate führen, Gründe, die, wie ich im voraus bemerken will, auch von mir in Erwägung gezogen sind, ehe ich meine Pyranilpyroönsäureformel aufstellte, die aber verworfen wurden, weil sie stärkeren nach anderer Richtung hindeutenden Argumenten gegenüber sich nicht als stichhaltig erwiesen.

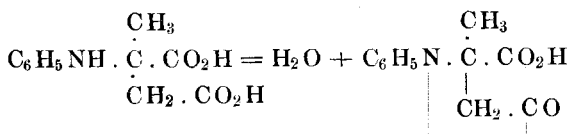
Der besseren Uebersicht halber seien hier die Formeln der Pyranilpyroönsäure, welche Anschütz einerseits und ich andererseits vertheidigen, neben einander gestellt:



Als erstes Argument für die Richtigkeit seiner Auffassung der Pyranilpyroönsäure als Citracon- respective Mesaconanilsäure führt Anschütz die Bildung dieser Säure aus Citraconsäureanhydrid und Anilin an:

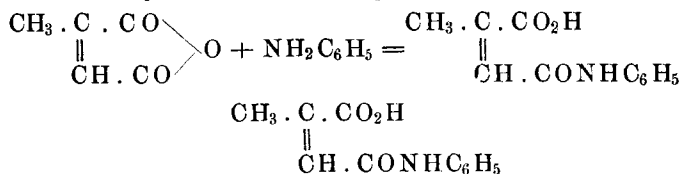


Dieser Entstehungsweise der Pyranilpyroönsäure stelle ich ihre Bildung aus Anilidobrenzweinsäure entgegen, welche meiner Meinung nach folgendermaassen verläuft:

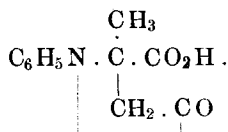


Um die von ihm aufgestellte Constitutionsformel zu wahren, muss Hr. Anschütz bei der letztgenannten Reaction eine Wanderung des Anilinrestes von dem mit der Methylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom der Anilidobrenzweinsäure an eine der Carboxylgruppen an-

nehmen, während ich mir die Entstehung der Pyranilpyroinsäure aus Citraconsäureanhydrid und Anilin folgendermassen vorstelle:



lagert sich aber spontan um in

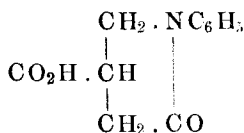


Keine der beiden Reactionen:

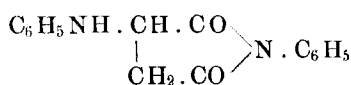
1. Wanderung des Anilinrestes von Kohlenstoff an die Carboxylgruppe (Anschütz);
2. Addition von Anilin an eine ungesättigte zweibasische Säure unter Lösung der doppelten Bindung (Reissert); erscheint besonders unwahrscheinlich, da sich für beide Vorgänge Analoga anführen lassen:

ad 1. Umwandlung des β -Phenylamidocrotonsäureesters in Acetessigsäureanilid¹⁾;

ad 2. Bildung der Säure



aus Itaconsäure und Anilin²⁾ und von Anilidobernsteinsäureanil



aus Maleinsäureanhydrid und Anilin³⁾.

In Erwägung dieser Thatsachen, welche bald für die eine, bald für die andere Formel zu sprechen scheinen, habe ich geglaubt, zur Aufklärung der Constitution der Pyranilpyroinsäure einen andern Weg einschlagen zu sollen, und fand, dass die Oxydation dieser Säure

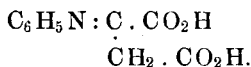
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 69.

²⁾ Diese Berichte XXI, 958.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 137.

sich in der That als geeignetes Mittel erwies, um ihre Constitution weiter festzustellen.

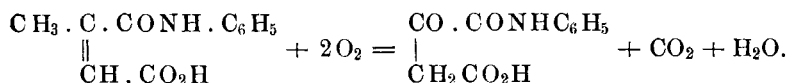
Pyranilpyroönsäure bildet bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Anilbernsteinsäure,



Hr. Anschütz giebt dieser Säure die folgende Formel:



und erklärt die Bildung dieser von ihm als Oxanilessigsäure bezeichneten Säure aus Mesaconanilsäure folgendermaassen:



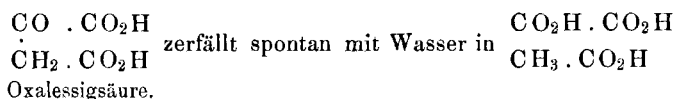
Nun scheinen mir aber die Eigenschaften der in Frage stehenden Säure mit dieser letzteren Formel gänzlich unvereinbar. Die zwei-basische Natur dieser Säure liesse sich allerdings auch mit der Formel der Oxanilessigsäure in Einklang bringen, da in einer solchen Verbindung voraussichtlich die zwischen den Gruppen CO und CO₂H befindliche Methylengruppe dieselbe Reactionsfähigkeit zeigen würde wie im Acetessigester, Malonsäureester u. s. w.

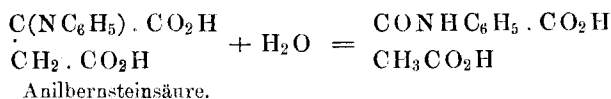
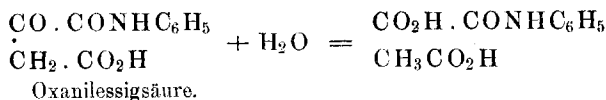
Nun habe ich aber gezeigt, dass die primären Salze der in Rede stehenden Säure, welche sich bei der Einwirkung von Metallsalzen auf die freie Säure bilden, beim Erhitzen auf 100° leicht und ohne irgend welche secundäre Zersetzung Kohlensäure abspalten und in Salze der β-Anilpropionsäure übergehen. Ist die bei der Oxydation der Pyranilpyroönsäure entstehende Säure Oxanilessigsäure, so kommt

ihren primären Salzen zweifellos die Formel $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{Me} \end{array}$ zu.

Eine glatte Abspaltung von Kohlensäure aus Salzen von dieser Formel unter Bildung einer genau charakterisirten einbasischen Säure von der Zusammensetzung der Anilpropionsäure ist aber ausgeschlossen.

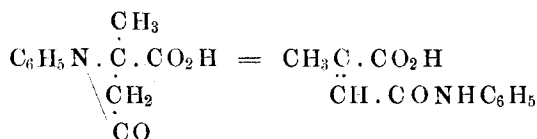
Was die Spaltung der Anilbernsteinsäure in Oxanilsäure und Essigsäure betrifft, so ist mir nicht ersichtlich, warum dieselbe mehr für die Formel einer Oxanilessigsäure sprechen sollte. Beide Reactionen verlaufen eben ganz analog der Spaltung der Oxalessigsäure in ihre Componenten:



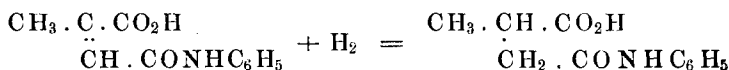


Zum Schluss seiner Abhandlung bespricht Hr. Anschütz die Reduction der Pyranilpyroinsäure und hebt die Wahrscheinlichkeit der Identität der erhaltenen Reductionsproducte mit den aus Anilin und Brenzweinsäure entstehenden und als Brenzweinanilsäure und Brenzweinanil bekannten Körpern hervor. Die Aehnlichkeit dieser Verbindungen ist auch mir aufgefallen, doch habe ich die durch Reduction von Pyranilpyroinsäure erhaltene Dihydropyranilpyroinsäure deshalb nicht für identisch mit Brenzweinanilsäure gehalten, weil sie durchaus nicht das Verhalten eines Säureanilides zeigt. Namentlich hat mich der eigenthümliche Verlauf der Einwirkung von Brom auf die genannte Säure zu dieser Auffassung veranlasst. Vielleicht erklärt sich die auch mir heute wahrscheinlich erscheinende Identität der aus Pyranilpyroinsäure und der aus Anilin und Brenzweinsäure gewonnenen Producte dadurch, dass beiden eine andere Constitution zukommt, als man dem aus Anilin und Brenzweinsäure entstehenden Körper zu geben a priori geneigt ist.

Doch auch wenn die Dihydropyranilpyroinsäure sich als Brenzweinanilsäure erweisen sollte, so würde dadurch die Frage nach der Constitution der Pyranilpyroinsäure keineswegs tangirt werden, denn auch die Bildung der Brenzweinanilsäure aus Pyranilpyroinsäure bei der Reduction liesse sich in ungezwungener Weise erklären. Die Pyranilpyroinsäure zerfällt unter dem Einfluss von Säuren und Alkalien in Anilin und Mесаconsäure, offenbar unter intermediärer Bildung der unbeständigen Mесаconanilsäure:



Unter gewöhnlichen Umständen zerfällt dieses Zwischenproduct weiter in Anilin und Mесаconsäure, in Gegenwart nascirenden Wasserstoffs dagegen ist die Möglichkeit der Bildung der viel beständigeren Brenzweinanilsäure nach folgender Gleichung gegeben:



Wenn ich auch nicht der Ansicht bin, dass die vorstehenden Erörterungen jede Schwierigkeit bei Erwägung des »Für« und »Wider« aus dem Wege räumen, so glaube ich dadurch doch die grössere Berechtigung meiner Auffassung von Neuem dargethan zu haben.

358. Erich Braun und Victor Meyer: Zur Kenntniss der Aldin-Bildung.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Vor einiger Zeit haben wir gezeigt, dass das salzsaure Esoamidoacetophenon bei der Behandlung mit Alkalien sehr eigenartige und verschieden verlaufende Umwandlungen erleidet: fällt man dasselbe mit Natronlauge, so entsteht die, in feuchtem Zustande beständige freie Base Esoamidoacetophenon, welche, ausgewaschen und feucht in Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid das reine Platinsalz der ursprünglichen Base erzeugt. Wird der mit Natron gefällte Niederschlag getrocknet, so geht er, unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff, in die Base $C_{16}H_{14}N_2O$ über. Dagegen erhielten wir bei Behandlung des salzsauren Esoamidoacetophenons mit Ammoniak (anstatt Natron) schliesslich Isoindol. Diese letztere Umwandlung haben wir noch etwas näher verfolgt. Wird das salzsaure Salz in luftfreiem Wasser gelöst, mit gleichfalls luftfreiem Ammoniak gefällt, der Niederschlag über Nacht stehen gelassen, im Wasserstoffstrom filtrirt, in diesem ausgewaschen und dann — ohne dass er jemals trocken geworden wäre — wieder in Salzsäure gelöst, so erhält man, neben etwas unlöslichem Rückstand, eine Auflösung, die wieder salzsaures Esoamidoacetophenon enthält. Das aus ihr dargestellte Platinsalz ergab bei der Analyse:

0.2081 g Substanz lieferten 0.0592 g Platin, entsprechend 28.45 pCt. Platin. $(C_8H_9NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ erfordert 28.89 pCt. Platin.

Wird der Niederschlag aber im Wasserstoffstrom bei 110° getrocknet, so geht er seiner Löslichkeit in Salzsäure zum erheblichen Theil verlustig, und nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol liefert er wieder Isoindol in beträchtlicher Menge. — Wird der durch Fällung mit luftfreiem Ammoniak erhaltene und bei Ausschluss der Luft ausgewaschene Niederschlag feucht in den Exsiccator gebracht, und in diesem in Vacuo getrocknet, so resultirt ein Krystallpulver, welches noch zum Theil in Salzsäure löslich ist, und das — ohne jede Reinigung analysirt — einen Stickstoffgehalt von 11.9 pCt. ergab. Diese Zahl stimmt