

594. Richard Anschütz: Ueber Reissert's Pyranilpyroönsäure u. s. w.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. November.)

In einer kürzlich in diesen Berichten erschienenen »Antwort« hat Hr. Reissert¹⁾ versucht seine von mir²⁾ zurückgewiesenen Formeln der Pyranilpyroönsäure u. s. w. zu retten. Er leitet seine »Antwort« an mich durch folgenden Satz ein: »Hr. Anschütz führt eine Reihe von Gründen an, welche ihn zu einer von der meinigen abweichenden Ansicht über die Constitution der Pyranilpyroönsäure 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, u. s. w.« Offenbar hatte Hr. Reissert den Schluss seiner Abhandlung noch nicht bedacht, als er den Anfang verfasste. Einer meiner Hauptgründe gegen die Reissert'sche Auffassung war der Beweis der Identität der Dihydropyranilpyroönsäure mit Brenzweinanilsäure und Dihydropyranilpyroönlacton mit Brenzweinanil, Substanzen, deren Verschiedenheit Reissert früher ausdrücklich behauptete und die er am Schlusse seiner »Antwort« jetzt auch geneigt ist für identisch zu halten.

Es leuchtet ein, dass in den Ueberlegungen Reissert's die Erkenntniss der Identität dieser Verbindungen unmöglich zu einer Zeit eine Rolle gespielt haben kann, als er sie für verschieden hielt.

Ferner missversteht mich Hr. Reissert, wenn er sagt: »Zum Schlusse seiner Abhandlung bespricht Hr. Anschütz die Reduction der Pyranilpyroönsäure und hebt die Wahrscheinlichkeit der Identität der erhaltenen Reductionsproducte mit den aus Anilin und Brenzweinsäure entstehenden und als Brenzweinanilsäure und als Brenzweinanil bekannten hervor.« Nicht nur auf die Wahrscheinlichkeit der Identität habe ich hingewiesen, sondern den sicheren, experimentellen Beweis erbracht, dass die drei von mir untersuchten Brenzweinanilsäuren verschiedener Darstellung, unter denen sich die Dihydropyranilpyroönsäure befand, identisch sind, weil sie gleiche physikalische Eigenschaften und gleiches Verhalten gegen Reagentien zeigen.

Für gänzlich verfehlt halte ich Reissert's Interpretation der Entstehung von Citraconanil (Pyranilpyroönlacton) beim Erhitzen von β -Anilidobrenzweinsäure. Bereits Michael hat darauf aufmerksam gemacht, dass β -Anilidosäuren beim Erhitzen auf hohe Temperatur

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1942.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 115.

leicht Anilin abspalten. Aus der β -Anilidobrenzweinsäure wird ausser Anilin auch Wasser abgespalten und auf das so entstandene Citraconsäureanhydrid wirkt das Anilin ein, wodurch die Bildung von Mesaconanilsäure und daraus die Bildung von Citraconanil veranlasst wird. Ich bin also durchaus nicht genöthigt, wie Reissert meint, eine Wanderung des Anilinrestes bei der Citraconanilbildung aus β -Anilidobrenzweinsäure anzunehmen. Die Bildung von Citraconanil (Pyranilpyroïn-lacton) aus Citraconsäureanhydrid und Anilin erfolgt meiner Meinung nach ganz analog der Bildung von Maleïnanil aus Maleïnsäureanhydrid und Anilin. Beide Anile verhalten sich ganz analog gegen Alkalien, sie gehen in Mesaconanilsäure und Fumaranilsäure über. Die Bildung der Mesaconanilsäure aus Citraconsäureanhydrid und Anilin in Chloroform- oder Aetherlösung steht in vollem Einklang mit der Bildung der Fumaranilsäure aus Maleïnsäureanhydrid und Anilin unter den gleichen Bedingungen, sowie mit der Bildung zahlreicher anderer Anilsäuren aus Anhydriden zweibasischer Säuren und primären aromatischen Basen. Nur die schwerst wiegenden, durch ganz abnormes Verhalten der Mesaconanilsäure bedingten Gründe könnten uns veranlassen ihr eine durch die Pyranilpyroïnsäureformel Reissert's ausgedrückte Constitution zuzuschreiben.

Hier sind wir allerdings auf dem Gebiet der Vermuthung angelangt, da wir einen Körper von der für die Pyranilpyroïnsäureformel charakteristischen Atomgruppierung nicht kennen und um uns ein Bild von dem voraussichtlichen Verhalten eines solchen zu machen auf Substanzen von theilweise ähnlicher Constitution zurückgehen müssen z. B. auf die Gottlieb-Michael'sche Pseudoitaconanilsäure¹⁾. Ich gehe auf die Vergleichung der Pyranilpyroïnsäure mit der Pseudoitaconanilsäure besonders gerne ein, einmal weil Reissert selbst die Verwandtschaft der beiden Säuren betont, dann aber auch weil wir bei der Itaconsäure vor kurzem die wahre Anilsäure kennen gelernt haben²⁾.

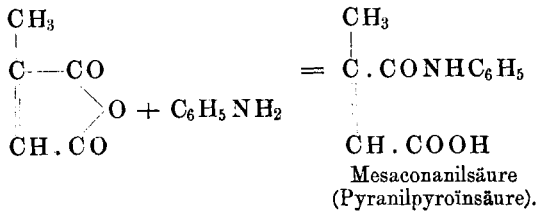
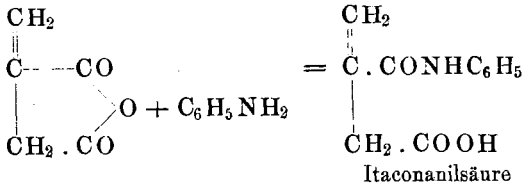
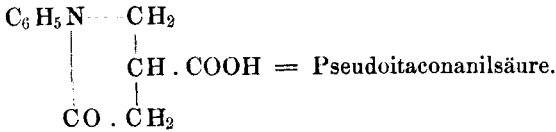
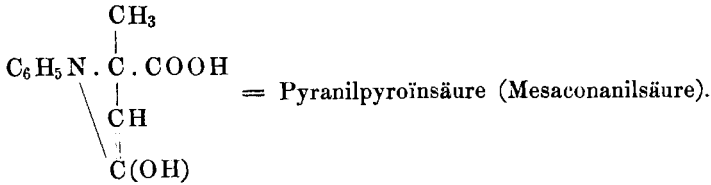
Es wirft sich also die Frage auf, verhält sich die Pyranilpyroïnsäure (Mesaconanilsäure) der Pseudoitaconanilsäure oder der wahren Itaconanilsäure analog. Die wahre Itaconanilsäure wurde bekanntlich durch Vermischen der Aether- oder Chloroform-Lösungen äquimolecularer Mengen Itaconsäureanhydrid und Anilin erhalten, ganz analog also wie sich die Mesaconanilsäure (Pyranilpyroïnsäure) aus Citraconsäureanhydrid und Anilin in Aether- und Chloroformlösung der Generatoren bildet.

Zum besseren Verständniss dieser Betrachtung setze ich die Pyranilpyroïnsäureformel Reissert's sowie die Pseudoitaconanilsäure-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 958.

²⁾ Diese Berichte XX, 3215.

formel hierher und lasse die Bildungsgleichungen für die Itaconanilsäure und die Mesoconanilsäure folgen:



Die Pseudoitaconanilsäure ist als Derivat einer der Phenyl-asparaginsäure homologen Säure dadurch von den wahren Anilsäuren ausgezeichnet, dass ihr Anilinrest wie bei den anderen der Asparaginsäure ähnlichen Säuren ungemein fest sitzt, er spaltet sich beim Erwärmen mit Kalilauge und Salzsäure nicht ab.

Die wahre Itaconanilsäure dagegen wird beim Erwärmen mit Kalilauge oder mit Salzsäure in Anilin und das Kaliumsalz der Itaconsäure resp. Anilinchlorhydrat und freie Itaconsäure verwandelt.

Wenn die aus Citraconsäureanhydrid und Anilin in Chloroform- oder Aetherlösung gebildete Säure der Pseudoitaconanilsäure analog constituirt wäre, wie es die Pyranilpyroinsäureformel ausdrückt, so hätte man erwarten sollen, dass sie auffallend beständig gegen Kalilauge und Salzsäure sein und durch diese Reagentien höchstens in β -Anilidobrenzweinsäure umgewandelt werden würde. Allein dies ist keineswegs der Fall, sondern die Mesoconanilsäure (Pyranilpyroinsäure) verhält sich gegen diese Reagentien genau wie die Fumaranilsäure, die wahre Itaconanilsäure, Succinanilsäure u. s. w., sie wird

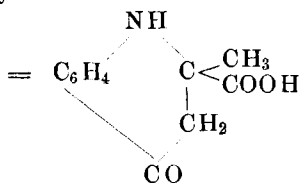
zerlegt in Anilin und Mesaconsäure. Bildung und Spaltung der Mesaconanilsäure sprechen entschieden gegen die Reissert'sche Pyranilpyroinsäureformel und für die Mesaconanilsäureformel. Dazu kommt noch die Reduction der Pyranilpyroinsäure (Mesaconanilsäure) zu Brenzweinanilsäure, von Pyranilpyroïn lacton (Citraconanil) zu Brenzweinanil.

Es bliebe nur noch das Oxydationsproduct der Mesaconanilsäure (Pyranilpyroinsäure), die Oxanilessigsäure (Anilbersteinsäure) zu erörtern. Allein meine Versuche in dieser Richtung sind noch nicht völlig abgeschlossen und so begnüge ich mich mit der Bemerkung, dass ich meine Ansicht in Bezug auf diese Säure völlig aufrecht erhalte. Dagegen habe ich mich einigermaassen erstaunt über die Art, wie Hr. Reissert die Oxydationsversuche der Pyranilpyroinsäure (Mesaconanilsäure) jetzt verwerthet. Er sagt nämlich darüber, nachdem er die anderen Thatsachen, welche je nach ihrer Interpretation zu Gunsten der Mesaconanilsäureformel oder der Pyranilpyroinsäureformel sprechen, einander gegenüber gestellt hat, Folgendes:

»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 anderen Weg einschlagen zu sollen, und fand, dass die Oxydation dieser Säure sich in der That als ein geeignetes Mittel erwies, um ihre Constitution festzustellen.«

Aus dieser Bemerkung geht hervor, dass Hr. Reissert jedenfalls die Oxydation der Mesaconanilsäure zu verschiedenen Zeiten zu verschiedenen Zwecken ausgeführt hat, denn vor einem Jahre, als er die Mesaconanilsäure noch nicht mit dem Namen »Pyranilpyroinsäure« ausgestattet hatte, hielt er dieselbe »bei näherer Untersuchung«¹⁾ für

γ -Ketotetrahydrochinaldincarbonensäure, $C_{11}H_{11}NO_3$:

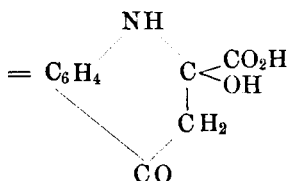


Das Citraconanil hielt er damals noch für »das innere Anhydrid dieser Säure«. Bei der Oxydation der γ -Ketotetrahydrochinaldincarbonensäure mit Kaliumpermanganat — eine Reaction, deren Ausführung zur Aufklärung der Constitution eines Chinolinderivates auf

¹⁾ Tageblatt der 60. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wiesbaden 1887, pag. 240 und 241.

der Hand lag — bildete sich nach Reissert »neben Oxanilsäure eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{10}H_9NO_4$ ¹⁾, welche die

γ -Keto- α -oxytetrahydrochinolin- α -carbonsäure



darstellt.«

So vor einem Jahr. Neuerdings hat sich die γ -Ketotetrahydrochinaldincarbonsäure in Pyranilpyroinsäure, die γ -Keto- α -oxytetrahydrochinolin- α -carbonsäure in Anilbernsteinsäure verwandelt und nun ist die Oxydation zu einem neuen Zweck ausgeführt worden. Jedenfalls ist die Entdeckung der Oxanilessigsäure (Anilbernsteinsäure) ein neues Beispiel dafür, dass manchmal eine aus grundfalschen Anschauungen unternommene Reaction, wie die von Reissert ausgeführte Oxydation der vermeintlichen γ -Ketotetrahydrochinaldincarbonsäure zu einem sehr interessanten und wichtigen Reactionsproduct führt, dessen Bildung man auf Grund der richtigen Ansicht von der Constitution des Ausgangskörpers kaum zu hoffen gewagt haben würde.

Im weiteren Verlaufe meiner Untersuchungen über die von Reissert beschriebenen Abkömmlinge und Umwandlungsproducte der Pyranilpyroinsäure habe ich mich neuerdings in Gemeinschaft mit Hrn. Ferdinand Hensel mit dem Desoxypyranilpyroinsäuredibromid und der Monobromdesoxypyranilpyroinsäure beschäftigt. Es hat sich dabei ergeben, dass die erstere Substanz überhaupt kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge wechselnder Mengen Tribromanilin und Brenzwein-*p*-bromanilsäure, die letztere Säure Brenzwein-*p*-bromanilsäure selbst ist. Die Bromirung verläuft bei der Brenzweinanilsäure (Dihydropyranilpyroinsäure) ganz analog wie bei dem Acetanilid, indem neben Brenzwein-*p*-bromanilsäure freies Tribromanilin entsteht. Das analytische und experimentelle Beweismaterial für diese Behauptungen wird an anderer Stelle zur Veröffentlichung gelangen.

¹⁾ loc. cit. ist die Formel $C_{10}H_9NO_3$ angegeben, offenbar in Folge eines Druckfehlers.