

Mittheilungen.

151. R. Anschütz: Ueber Reissert's Anilbernsteinsäure und Anilpropionsäure, ein Beitrag zur Kenntniss der Oxanilsäure.

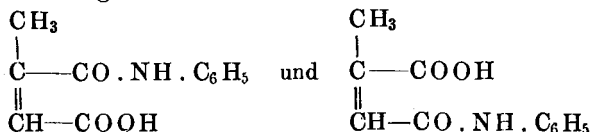
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 16. März.)

In meiner letzten Abhandlung¹⁾ wies ich einerseits die von Hrn. Reissert²⁾ gegen meine Auffassung³⁾ seiner Pyranilpyroönsäure als Mesaconanilsäure geltend gemachten Einwände zurück, andererseits zeigte ich, dass Bildungsweise, Eigenschaften und Zersetzungsproducte der Mesaconanilsäure meine Ansicht von der Constitution dieser Säure stützen.

In einer unmittelbar hinter meiner Abhandlung gedruckten Bemerkung entgegnet mir Hr. Reissert Folgendes: »Ich habe früher bereits hervorgehoben, dass der wichtigste Beweis für die Richtigkeit der von mir verfochtenen Ansicht auf der Erkenntniss der Constitution der Oxydationsproducte, der Anilbernsteinsäure, resp. Anilpropionsäure beruht und gerade dieser Punkt ist von Hrn. Anschütz nicht discutirt worden.« Den Grund, warum dieser Punkt nicht von mir erörtert worden ist, giebt Hr. Reissert in dem folgenden Satz seiner Bemerkung selbst an. Ich hielt es nämlich wie Hr. Reissert für nothwendig, »das Studium der erwähnten Verbindungen wieder aufzunehmen, um die Constitution derselben einer erneuten Prüfung zu unterziehen«. Da Hr. Reissert in erfreulicher Uebereinstimmung mit mir eine erneute Prüfung der Constitution der Anilbernsteinsäure für nöthig hielt, so wird er wohl auch einsehen, dass ich die Bildung einer Substanz, deren Constitution ich für unerwiesen ansah, nicht zur Ableitung der Constitution der Muttersubstanz verwenden durfte.

Dagegen habe ich meiner Meinung nach den unanfechtbaren Nachweis geliefert, dass die sog. Pyranilpyroönsäure eine Anilsäure ist, die sich von der Mesaconsäure ableitet. Man hat nur noch die Wahl zwischen den folgenden Formeln:

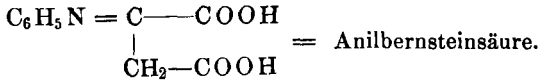


¹⁾ Diese Berichte XXI, 3252.

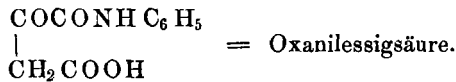
²⁾ Diese Berichte XXI, 1942.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 115.

Hr. Reissert hat die Mesaconanilsäure (Pyranilpyroönsäure) in der Meinung sie sei γ -Ketotetrahydrochinaldincarbonsäure mit Kaliumpermanganat oxydirt und dabei die früher von ihm für γ -Keto- α -oxytetrahydrochinolin- α -carbonsäure gehaltene, neuerdings für Anilbernsteinsäure erklärte Substanz isolirt, der er jetzt die Formel zuertheilt:



Es ist einleuchtend, dass eine Säure dieser Constitution nicht aus Mesaconanilsäure durch Oxydation entstehen kann. So lange mir eigene Versuche fehlten, war es daher meine Aufgabe mir zunächst auf Grund von Hrn. Reissert's Angaben über die Eigenschaften der sog. Anilbernsteinsäure eine Vorstellung von der Structur dieser Säure zu bilden, die einerseits mit Hrn. Reissert's Beobachtungen und andererseits mit ihrer Entstehung aus Mesaconanilsäure vereinbar war. Besonderen Werth glaubte ich auf den von Hrn. Reissert ausführlich besprochenen leichten Zerfall der sog. Anilbernsteinsäure in Oxanilsäure und Essigsäure legen zu müssen. Im Vertrauen auf die Zuverlässigkeit dieser Beobachtung sprach ich die Vermuthung aus, die Anilbernsteinsäure möchte Oxanilessigsäure sein:



Nach diesen einleitenden Bemerkungen gehe ich zu der Darlegung der Resultate meiner Untersuchungen über. Eine gewisse Ausführlichkeit wird sich dabei leider nicht vermeiden lassen. Liebig hatte gewiss recht, wenn er die Ansicht aussprach: »Nichts ist schwerer als die einfachste Thatsache durch das Experiment festzustellen«; aber ebenso recht hat Kekulé, wenn er beifügt: »noch schwerer aber ist es, falsche Angaben anderer experimentell zu widerlegen«.

Bei der Lösung des experimentellen Theiles meiner Aufgabe hatte ich mich wiederum der sachkundigen Hülfe des Hrn. stud. chem. Ferdinand Hensel zu erfreuen, dem ich für seine hingebende Ausdauer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Um die Frage nach der Constitution der sog. Anilbernsteinsäure einer raschen Entscheidung entgegenzuführen, stellten wir zunächst das Silbersalz der Säure dar um Jodäthyl auf dasselbe einwirken zu lassen. Nach Hrn. Reissert's Auffassung hätte unter diesen Bedingungen der Diäthyläther der Anilbernsteinsäure entstehen sollen. Wir erwarteten den Monäthyläther der Aethyloxanilessigsäure zu erhalten. Die von Hrn. Reissert hervorgehobene Spaltung der sog. Anilbernsteinsäure durch Wasser in Oxanilsäure und Essigsäure schien unter

diesen Umständen so gut wie ausgeschlossen. Wir fällten also die Lösung der Oxydationsproducte des mesaconanilsauren Natriums direct mit Silbernitratlösung. Das mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene, im Vacuumexsiccator völlig getrocknete Silbersalz der sog. Anilbernsteinsäure behandelten wir hierauf im geschlossenen Rohr bei 100° mit überschüssigem Jodäthyl. Zu unsrer Ueberraschung erhielten wir auf diese Weise nur den bekannten, bei 66—67° schmelzenden Aethyläther der Oxanilsäure, neben etwas in den alkoholischen Mutterlaugen verbleibendem Oxalsäureäthyläther. Nicht einmal der Geruch nach Essigäther konnte wahrgenommen werden. Der Versuch wurde in grösserem Maassstab wiederholt; der Erfolg war derselbe.

Dieses Resultat machte mich an meiner Auffassung von Hrn. Reissert's Anilbernsteinsäure als Oxanilessigsäure irre. Ebe ich jedoch zur Besprechung meiner weiteren eignen Versuche übergehe, möchte ich Hrn. Reissert's Angaben über die Eigenschaften der sog. Anilbernsteinsäure und der daraus von Hrn. Reissert dargestellten sog. β -Anilpropionsäure etwas näher beleuchten. Bei einer eingehenden Vergleichung dieser Angaben fiel mir die grosse Aehnlichkeit der beiden genannten Säuren mit der bekannten Oxanilsäure auf und damit war natürlich meinen Versuchen von vornherein eine bestimmte Richtung gegeben.

Die Schmelzpunkte der drei Säuren:

Oxanilsäure:	$C_6H_5NH \cdot CO \cdot COOH$	schmilzt bei 149—150°
Anilbernsteinsäure:	$C_6H_5N = C \begin{matrix} \text{CH}_2 \text{COOOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$	» » 151—152°
β -Anilpropionsäure:	$C_6H_5N = CH \cdot CH_2 \text{COOH}$	» » 153°.

Verhalten der drei Säuren gegen Lösungsmittel.

Oxanilsäure: sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, weniger in heissem Benzol löslich. Krystallisirt aus Aether in Schuppen, aus Benzol in Nadeln (Klinger¹⁾).

Anilbernsteinsäure: »ziemlich leicht in Wasser und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn« löslich. Krystallisirt aus Aether und Benzol in Blättchen (Reissert).

β -Anilpropionsäure: »leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Wasser, schwer in Ligroïn«. Krystallisirt aus Wasser »in weichen kleinen Nadelchen« (Reissert).

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 265.

Wenn in der That so verschieden constituirte Säuren wie Oxanilsäure, Anilbernsteinsäure und β -Anilpropionsäure eine so weit gehende Aehnlichkeit im Schmelzpunkt und in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel zeigen, so ist das ganz ungemein merkwürdig und auffallend.

Die Angaben über das Verhalten der Oxanilsäure gegen Lösungsmittel bedurften allerdings in einem Punkte der Ergänzung. Von der sog. β -Anilpropionsäure giebt nämlich Hr. Reissert an, dass sie in Chloroform leicht löslich sei. Die meisten Anilsäuren zweibasischer Säuren lösen sich sehr wenig in Chloroform. Ich habe mich durch den Versuch überzeugt, dass sich die Oxanilsäure in der That in Chloroform leicht löst und in Nadelchen aus der heissgesättigten Chloroformlösung auskrystallisirt.

Man könnte nun a priori der Meinung sein, dass die von Hrn. Reissert gewonnenen analytischen Resultate den Gedanken an eine Identität der drei Säuren völlig ausschliessen müssen. Allein eine genauere Vergleichung der hierher gehörigen Zahlenwerthe hebt durchaus nicht alle Zweifel in dieser Hinsicht. Um dies zu begründen, stelle ich zunächst den Procentgehalt der drei Säuren an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff zusammen.

Berechnet			
	Oxanilsäure für $C_8H_7NO_3 = 165$	Anilbernsteinsäure für $C_{10}H_9NO_4 = 207$	Anilpropionsäure für $C_9H_9NO_2 = 163$
C	58.18	57.97	66.26 pCt.
H	4.24	4.35	5.52 »
N	8.48	6.76	8.59 »
O	<u>29.10</u>	<u>30.92</u>	<u>19.62</u> »
	100.00	100.00	100.00

Die Resultate von Hrn. Reissert ausgeführten Analysen der drei Säuren stelle ich ebenfalls übersichtlich zusammen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	58.03	—	58.33	58.33	58.21	58.09	—	(2.49	— pCt.
H	4.58	—	4.97	4.93	4.92	5.03	—	5.92	— »
N	—	8.69	—	—	—	—	7.50	—	8.44 »

Die Analysen 1 und 2 sind mit Oxanilsäure;

3, 4, 5, 6 und 7 mit Anilbernsteinsäure;

8 und 9 mit Anilpropionsäure ausgeführt.

Am Auffallendsten sind die Differenzen zwischen Theorie und Versuch bei der Elementaranalyse der Anilpropionsäure. Hr. Reissert bemerkt dazu: »Aus wässriger Lösung umkrystallisirt und bei 100° getrocknet enthält die Anilpropionsäure, wie die Analyse zeigt, noch

$\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser und entspricht mithin der Formel: $C_6H_5N : CH . CH_2 . CO_2H + \frac{1}{2} aq$.

Berechnet für $C_9H_{10}NO_{2\frac{1}{2}} = 182$

C	62.79	pCt.
H	5.81	»
N	8.14	»
O	23.26	»
	100.00	

Aus der obigen Zusammenstellung ergibt sich, dass man durch die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nicht zwischen der Oxanilsäure- und Anilbernsteinsäureformel entscheiden kann, wohl aber durch die Bestimmung des Stickstoffs. Allein Hr. Reissert hat nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt. Gewissermaassen umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der Anilpropionsäure. Da lässt sich durch die Bestimmung des Stickstoffs keine Entscheidung herbeiführen zwischen der Formel der Oxanilsäure und der Anilpropionsäure, wohl aber durch Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Aber Hr. Reissert hat nur eine Elementaranalyse der Anilpropionsäure ausgeführt. Wenn irgendwo, so trifft bei den Beweisanalysen das Sprichwort zu: »Einmal ist Keinal.«

Ich wende mich zu den Salzen der drei Säuren. Merkwürdiger Weise stimmen die oxanilsauren und die anilpropionsauren Salze im Procentgehalt der Metalle ungemein nahe überein.

Berechnet für

	oxanilsaures Ag (Cu, Pb, Ba)	anilpropionsaures Ag (Cu, Pb, Ba)
Ag	39.70	40.00 pCt.
Cu	16.16	16.30 »
Pb	38.62	38.98 »
Ba	29.46	29.70 »

Das anilpropionsaure Kupfer, Blei und Baryum krystallisiren nach Hrn. Reissert sämmtlich mit einem Molekül Krystallwasser. Von den entsprechenden oxanilsauren Salzen ist nur das Baryumsalz bekannt. Gerhardt und Laurent, die Entdecker der Oxanilsäure, analysirten das wasserfreie Baryumsalz. Da sie bei der vorausgehenden Analyse des Calciumsalzes bemerken, dass dasselbe vor der Analyse bei höherer Temperatur getrocknet worden war, so werden sie wohl das Baryumsalz vor der Analyse ähnlich behandelt haben. Klinger hat das Baryumsalz vor der Analyse bei 120° getrocknet. Um die Vergleichung zu erleichtern, stelle ich neben Hrn. Reissert's Angaben über die β -anilpropionsauren Salze das, was von den entsprechenden oxanilsauren Salzen bisher bekannt gewesen ist.

	Oxanilsaures	β -Anilpropionsaures
Silber	bildet krystallinische Tafeln von nicht gut bestimmbarer Form (Gerhardt und Laurent)	kleine schwer lösliche Kryställchen, die sehr beständig sind
Kupfer	bisher unbekannt	rein weisser, flockig krystallinischer Niederschlag
Blei	bisher unbekannt	zeigt unter dem Mikroskop betrachtet die Gestalt rhombischer Täfelchen
Baryum	schillernde Schüppchen, die unter dem Mikroskop als Rhomben erscheinen (Gerhardt und Laurent). Perlmutterglänzende Blättchen (Klinger)	schwer löslicher Niederschlag, welcher aus heissem Wasser umkrystallisirt mikroskopisch kleine breite Prismen und Täfelchen bildet.

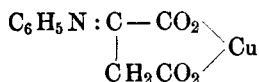
Die in der vorstehenden Uebersichtstabelle mitgetheilte Beschreibung der β -anilpropionsauren Salze von Hrn. Reissert zeigt, dass sich das Bleisalz und das Baryumsalz in besonders charakteristischen Formen erhalten lassen. Ich war daher sehr gespannt darauf, die entsprechenden Salze der Oxanilsäure aus eigener Anschauung kennen zu lernen. In der That bildet das oxanilsaure Blei einen deutlich krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop betrachtet, wie dies Hr. Reissert von dem sog. anilpropionsauren Blei angiebt: rhombische Täfelchen darstellt. Das oxanilsaure Baryum, aus concentrirter Lösung gefällt, ist ein schwerer krystallinischer Niederschlag, der aus viel heissem Wasser in schillernden Schuppen krystallisirt, die unter dem Mikroskop als Rhomben erscheinen. Bei langsamer Krystallisation erhält man das Baryumsalz in anscheinend rhombischen Täfelchen, neben breiten Prismen, wie Hr. Reissert das β -anilpropionsaure Baryum beschreibt. Das oxanilsaure Kupfer bildet aus der neutralen Lösung seines Natriumsalzes mit Kupfersulfatlösung gefällt einen fast weissen, mikrokrystallinischen Niederschlag, der sich leicht absetzt und der abfiltrirt, nach dem Auswaschen mit Wasser, so lange er feucht ist, einen schwach grünen Schimmer zeigt.

Besonders bemerkenswerth sind Hrn. Reissert's Angaben über die Anilbernsteinsäure und ihre Salze, zu deren Besprechung ich jetzt übergehe und an die sich naturgemäss unsere Versuche anknüpfen

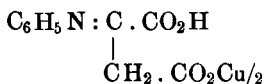
mussten, da die sog. primären anilbernsteinsäuren Salze das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der sog. β -Anilpropionsäure bilden. Nach der bestimmten Angabe von Hrn. Reissert bildet die Anilbernsteinsäure zwei Reihen von Salzen: »primäre und secundäre«. Aus den primären Salzen entstehen durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure die entsprechenden anilpropionsäuren Salze. Von den secundären anilbernsteinsäuren Salzen hat Hr. Reissert analysirt das Kupfer-, Baryum- und Natriumsalz je einmal, von den primären nur das Kupfersalz.

Das »secundäre« Kupfersalz der Anilbernsteinsäure »bildet einen zeisiggrünen, schwer löslichen Niederschlag«, das primäre Kupfersalz der Anilbernsteinsäure »bildet sehr hellgrüne voluminöse Flocken, die sich in viel Wasser lösen«. Das secundäre Salz scheidet sich aus, wenn man die neutrale Lösung des Natriumsalzes mit einer Kupfersalzlösung versetzt, das primäre, wenn man die wässrige Lösung der freien Säure mit einer Kupfersalzlösung fällt. Wie oben erwähnt, führte Hr. Reissert von jedem der beiden Kupfersalze eine Kupferbestimmung aus:

I. Secundäres Kupfersalz der Anilbernsteinsäure:



II. Primäres Kupfersalz der Anilbernsteinsäure:



	Für I berechnet	Gefunden (Reissert)
Cu	23.63	23.77 pCt.
	Für II berechnet	Gefunden (Reissert)
Cu	13.34	13.38 pCt.

Die freie Anilbernsteinsäure besitzt nach Hrn. Reissert, wie oben bereits erwähnt, die charakteristische Eigenschaft, sich bei Gegenwart von Wasser sehr leicht in Oxanilsäure und Essigsäure zu spalten; über den Nachweis der letzteren macht Hr. Reissert keine Mittheilung. Liest man freilich die Beschreibung des primären anilbernsteinsäuren Baryums, die Hr. Reissert giebt, so wird man wiederum bedenklich an die Oxanilsäure erinnert, er sagt nämlich: »Das Baryumsalz ist besonders charakteristisch. Dasselbe krystallisirt in äusserst stark glänzenden, schönen Blättchen.« Gerhardt und Laurent¹⁾ beschreiben das Baryumsalz der Oxanilsäure als einen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 68, 23.

Niederschlag, der sich aus kochendem Wasser in schillernden Schüppchen (paillettes miroitantes¹⁾) abscheidet. Nach Klinger²⁾ bildet das oxanilsaure Baryum perlmutterglänzende Blättchen.

Nach diesen Darlegungen wende ich mich zu unseren Versuchen. Die Oxydation der Pyranilpyroönsäure (Mesaconanilsäure) mit Kaliumpermanganat, wobei die Anilbernsteinsäure entsteht, beschreibt Hr. Reissert folgendermaassen: »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 zweiprocentiger Lösung in dünnem Strahl unter lebhaftem Schütteln zufließen gelassen. Es tritt sofort Entfärbung des Permanganates ein. Aus der vom Manganniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Kupfersulfat und Natriumacetat das Kupfersalz der Anilbernsteinsäure in grünen, schwer löslichen Kryställchen aus.«

Nicht angegeben ist in dieser Vorschrift die Temperatur der Flüssigkeit während der Oxydation, sowie die Menge des zur Fällung verwendeten Gemenges von Kupfersulfat und Natriumacetat.

Wir haben die Oxydation von im Ganzen 270 g Mesaconanilsäure in Portionen von je 10 g bei 5°, bei 10°, bei 15° und bei 20° ausgeführt, wobei wir unter beständigem Schütteln die zweiprocentige Kaliumpermanganatlösung aus einem Scheidetrichter zutropfen liessen. Zur Fällung der Kupfersalze der Oxydationsproducte wurde zu dem Filtrat vom Manganniederschlag jedesmal eine Lösung von 12 g Kupfersulfat und 15 g Natriumacetat gegeben. Es wurden auf diese Weise grüne Niederschläge erhalten, deren Kupfergehalt zwischen 23.2 und 26.5 pCt. schwankte, wie die nachfolgende Zusammenstellung von Analysen zeigt:

I.	0.2265 g	Substanz	lieferten	0.0719 g	Kupferoxyd.
II.	0.1966 »	»	»	0.0652 »	»
III.	0.2529 »	»	»	0.0841 »	»
IV.	0.3484 »	»	»	0.1051 »	»
V.	0.4237 »	»	»	0.1254 »	»
VI.	0.2265 »	»	»	0.0699 »	»
VII.	0.2052 »	»	»	0.0635 »	»
VIII.	0.2174 »	»	»	0.0633 »	»
IX.	0.2136 »	»	»	0.0620 »	»
X.	0.2342 »	»	»	0.0730 »	»

Gefunden

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Cu	25.3	26.5	26.3	24.1	23.6	24.7	24.7	23.2	23.2	24.5 pCt.

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 24, 174.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 266.

II und III, IV und V, VI und VII, VIII und IX sind Parallelbestimmungen von Kupfersalzen, die bei vier verschiedenen Versuchen erhalten wurden. Bei Analyse X war das Kupfersalz vorher längere Zeit auf 105° erhitzt worden. Bei den Analysen VIII und IX war vor der Fällung die Oxydationsflüssigkeit mit Essigsäure deutlich angesäuert worden.

Aus dem zeisiggrünen Kupfersalz wurde nach Hrn. Reissert's Vorschrift die freie sog. Anilbersteinsäure bereitet, indem wir das trockene Kupfersalz in trockenem Aether suspendirt mit trockenem Schwefelwasserstoff zerlegten. Das ätherische Filtrat, vereinigt mit den Aetherextracten des Schwefelkupfers wurde im Vacuumexsiccator über trockenem Paraffin und Schwefelsäure verdunstet und der Rückstand aus kochendem, vorher mit Natrium getrocknetem Benzol umkrystallisirt. Bei dem allmählichen Verdunsten der ätherischen Lösung machte ich die Beobachtung, dass sich, wenn etwa ein Drittel des Aethers verdunstet war, am Boden des Becherglases ein in Aether sehr schwer löslicher Körper abgeschieden hatte. Von diesem bei 188° schmelzenden Nebenproduct, dem ich später wieder begegnet bin, wurde die ätherische Lösung abgegossen und hieraus die rohe sogen. Anilbersteinsäure gewonnen.

Die aus Benzol umkrystallisirte Anilbersteinsäure schmolz genau wie die Oxanilsäure bei $149-150^{\circ}$ unter Zersetzung und nachherigem Festwerden. Weder die direct gewonnene, noch die aus Benzol umkrystallisirte Säure gaben beim Kochen mit Wasser Essigsäure. Wir haben diesen Versuch vier Mal ausgeführt mit Säuren, die von vier verschiedenen Versuchen stammten. In der Meinung, dass wir trotz aller Vorsicht bei der Abscheidung der Säure einen Fehler begangen hätten, kochten wir 2 g des direct gefällten zeisiggrünen Kupfersalzes mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler. Hierbei wird das grüne Salz weiss. Das Filtrat des entstandenen weissen, schwer löslichen Salzes wurde hierauf destillirt, allein das übergehende Destillat reagirte ebenfalls neutral. Folglich hatte sich keine Essigsäure gebildet. Diesen Versuch haben wir viermal wiederholt mit Kupfersalz, das bei vier verschiedenen Oxydationsversuchen erhalten worden war. Das Resultat war das gleiche.

Aus zwei verschiedenen Portionen der aus Benzol umkrystallisirten, vermeintlichen Anilbersteinsäure wurde das Silbersalz dargestellt und darin das Silber bestimmt.

I. 0.1789 g Substanz lieferten 0.0725 g Silber.

II. 0.2110 » » » 0.0816 » »

	Gefunden	
	I.	II.
Ag	40.53	38.63 pCt.

In einer Portion der nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung verbleibenden rohen sog. Anilbernsteinsäure bestimmten wir die Oxalsäure. Da das oxanilsaure Calcium ziemlich schwer in Wasser löslich ist, so muss man die Lösung vor dem Fällen des oxalsauren Calciums stark verdünnen.

0.4196 g rohe Anilbernsteinsäure lieferten 0.0495 g oxalsaures Calcium, entsprechend 0.0327 g oder 7.8 pCt. wasserfreier Oxalsäure.

Die neutrale Lösung der vermeintlichen Anilbernsteinsäure in Natronlauge gab mit Kupfersulfatlösung gefällt einen weissen, flockig krystallinischen Niederschlag, der einen schwachen Stich in's Grüne zeigt. Zu Analyse I diente aus Benzol umkrystallisirte Säure, zu Analyse II Säure, die sich bei dem Verdunsten des Aethers an den Wänden des Becherglases, zu Analyse III Säure, die sich am Boden des Becherglases abgeschieden hatte.

I.	0.1920 g	Substanz	lieferten	0.0363 g	Kupferoxyd.
II.	0.1784 »	»	»	0.0390 »	»
III.	0.1922 »	»	»	0.0391 »	»

	Gefunden		
	I.	II.	III.
Cu	15.1	17.4	16.2 pCt.

Die Analyse des weissen Salzes, das beim Kochen des grünen mit viel überschüssiger Schwefelsäure sich gebildet hatte, lieferte folgendes Resultat:

0.2230 g Substanz ergaben 0.0545 g Kupferoxyd, entsprechend 19.5 pCt. Kupfer.

Ich habe weiter oben mitgetheilt, dass wir in der rohen vermeintlichen Anilbernsteinsäure eine nicht unbeträchtliche Menge Oxalsäure nachweisen konnten. Die Prüfung auf Oxalsäure war vorgenommen worden, weil nach den seiner Zeit von Kekulé und Anschütz bei der Oxydation der Fumarsäure mit Kaliumpermanganat gemachten Erfahrungen sich neben Traubensäure immer Oxalsäure bildete und zwar um so mehr von letzterer Säure je unvorsichtiger die Oxydation geleitet wurde. Bei einem Versuch haben wir nun vor der Fällung des grünen Kupfersalzes die Oxalsäure mit Chlorcalcium aus der mit Essigsäure deutlich angesäuerten Lösung abgeschieden und aus dem Filtrat vom oxalsauren Calcium alsdann das grüne Kupfersalz mit Kupfersulfat und Natriumacetat niedergeschlagen. Das Filtrat vom Manganniederschlag brachten wir vor der Fällung der Oxalsäure auf 1000 ccm und führten in 150 ccm die Fällung des Calciumoxalates quantitativ aus. Es ergab sich 0.0705 g CaO, entsprechend 0.1133 g $C_2O_4H_2$. Folglich waren in dem Gesamtfiltrat, das von 10 g oxydierter Mesaconanilsäure herrührte, 0.76 g $C_2O_4H_2$ enthalten. Das

nach dem Ausfällen des Calciumoxalates aus dem essigsäuren Filtrat erhaltene grüne Kupfersalz wurde ebenfalls analysirt.

0.1230 g Substanz lieferten 0.0337 g Kupferoxyd, entsprechend 21.9 pCt. Kupfer.

Bei der Schilderung unsrer Erfahrungen über die Gewinnung der vermeintlichen Anilbernsteinsäure aus dem grünen Kupfersalz habe ich bereits ein in Aether schwer lösliches Product erwähnt, das sich in geringer Menge aus der ätherischen Lösung der vermeintlichen Anilbernsteinsäure zuerst abscheidet. Diesem Nebenproduct begegnete ich später wieder, als bei einem Oxydationsversuch mit 10 g Mesaconanilsäure das Filtrat des Manganniederschlags mehrere Tage stand, ehe es verarbeitet wurde. Es hatte sich in dieser Zeit eine geringe Menge 0.6 g derselben in Aether schwer löslichen Verbindung abgeschieden. Diese Substanz ist leicht löslich in Alkalien, schwer löslich selbst in siedendem Wasser und in Aether, leicht löslich in Alkohol. Ihre wässrige Lösung reagirt neutral, aus ihrer alkalischen Lösung wird sie durch Säuren unverändert abgeschieden. Zwei Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0.1690 g Substanz lieferten 0.4080 g Kohlensäure und 0.1014 g Wasser.

II. 0.1652 g Substanz lieferten 0.3955 g Kohlensäure, die Wasserbestimmung ging verloren.

III. 0.3282 g lieferten 28 ccm Stickstoff bei 9° unter 752 mm Druck.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	
C	65.84	65.29	—	pCt.
H	6.67	—	—	»
N	—	—	10.13	»

Zu einer irgendwie eingehenderen Untersuchung dieser Verbindung fehlte uns bis jetzt das genügende Material. In dem Filtrat des bei 188° schmelzenden Nebenproductes wurde, nach vorherigem Fällen der Oxalsäure als Calciumoxalat, das grüne Kupfersalz wie gewöhnlich mit Kupfersulfat- und Natriumacetatlösung gefällt und analysirt.

I. 0.1862 g Substanz lieferten 0.0572 g Kupferoxyd, entsprechend 24.5 pCt. Kupfer.

II. 0.2300 g Substanz lieferten 0.0705 g Kupferoxyd, entsprechend 24,5 pCt. Kupfer.

2 g dieses Kupfersalzes wurden in concentrirter Salzsäure in der Wärme gelöst und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht um die vorhandene Anilsäure zu zerlegen. Aus der mit etwas Wasser verdünnten Lösung fielen mit Schwefelwasserstoff 0.73 g CuS, entsprechend 0.48 g Cu. Zur Bestimmung des Anilins befreiten wir das Filtrat vom Schwefelkupfer von Schwefelwasserstoff, machten mit

Natronlauge stark alkalisch und destillirten das Anilin mit Wasserdampf ab. Dem Destillat entzogen wir das Anilin mit Aether, trockneten die von Wasser getrennte ätherische Lösung und bestimmten das Anilin als Anilinchlorhydrat 0.996 g, entsprechend 0.72 g Anilin. Schliesslich wurde in der Salzlösung, die nach dem Abdestilliren des Anilins mit Wasserdampf verblieb, die Oxalsäure bestimmt und 0.766 g wasserfreier Oxalsäure gefunden.

Fassen wir die Resultate unsrer im Vorstehenden beschriebenen Versuche noch einmal zusammen. Wir haben die Oxydation der Mesaconanilsäure (Pyranilpyroinsäure) soweit es uns möglich war genau nach Hrn. Reissert's Angaben ausgeführt und mit aller Vorsicht die vermeintliche Anilbernstensäure dargestellt. Allein weder diese Säure noch das ursprüngliche zeisigrüne Kupfersalz ergaben bei der Spaltung Essigsäure, wie dies nach Hrn. Reissert hätte der Fall sein sollen. Die vermeintliche Anilbernstensäure besitzt vielmehr die grösste Aehnlichkeit mit der bekannten Oxanilsäure; die rohe Anilbernstensäure ist unter Umständen verunreinigt mit Oxalsäure und dem indifferenten, bei 188° schmelzenden Nebenproduct.

Das in der Einleitung erwähnte aus dem Filtrat vom Manganniederschlag gefällte Silbersalz wurde analysirt, und ich will das Resultat der Analyse hier einschalten:

0.2368 g Substanz lieferten 0.1253 g Silber, entsprechend 52.91 pCt. Silber.

Die Lösung, aus der das Silbersalz gefällt wurde, war schwach alkalisch, sie enthält jedenfalls etwas kohlen-saures und oxalsaures Alkali neben dem oxanilsauren Salz. Es darf daher nicht Wunder nehmen, wenn die Analyse des gefällten Silberniederschlag eine beträchtlich höhere Zahl ergibt als sie die Formel für oxanilsaures Silber verlangt. Der Silbergehalt beider vorhandenen Verunreinigungen ist beträchtlich höher als die gefundene Zahl:

oxanilsaures Silber	. . .	=	39.70 pCt. Silber.
oxalsaures	» . . .	=	71.05 » »
kohlen-saures	» . . .	=	78.26 » »

Bei der Spaltung des ursprünglichen zeisigrünen Kupfersalzes mit concentrirter Salzsäure wurden Anilin und Oxalsäure nahezu in dem Verhältniss erhalten, in dem die beiden Substanzen entstehen müssten, wenn Oxanilsäure zersetzt worden wäre, dagegen war der Kupfergehalt in dem grünen Salz unverhältnissmässig hoch. Fällt man die neutrale Lösung der aus Benzol umkrystallisirten vermeintlichen Anilbernstensäure mit Kupfersulfatlösung, so entsteht nicht etwa der ursprüngliche grüne Niederschlag, sondern ein weisser, dessen Kupfergehalt viel geringer ist und nahezu auf die Formel $C_6H_5NHCO_2 \cdot Cu/2$, des oxanilsauren Kupfers stimmt.

Die Lösung dieser scheinbaren Widersprüche ist sehr einfach. Der zuletzt erwähnte weisse Niederschlag war mit Kupfersulfat erhalten worden. Nun reagirt bekanntlich das schwefelsaure Kupfer in Lösung immer stark sauer. Verwendet man, wie Hr. Reissert eine Lösung von Kupfersulfat mit der nöthigen Menge Natriumacetat, so fällt man mit einer Lösung von Kupferacetat, deren saure Reaction jetzt von der viel schwächeren Essigsäure statt von Schwefelsäure herrührt. Als wir nun die neutrale Lösung der vermeintlichen Anilbersteinsäure in Natronlauge in eine Kupferacetatlösung gaben statt sie mit Kupfersulfat zu versetzen, so erhielten wir in der That ein zeisigrünes Kupfersalz, das in Aussehen und Kupfergehalt mit dem aus der Oxydationsflüssigkeit ausgefallten Kupfersalz übereinstimmte.

I. 0.2498 g Substanz lieferten 0.0768 g Kupferoxyd.

II. 0.2639 g Substanz lieferten 0.0818 g Kupferoxyd.

	Gefunden	
	I.	II.
Cu	24.53	24.73 pCt.

Offenbar war das zeisigrüne Salz nichts anderes als ein basisches Kupfersalz der Oxanilsäure, vielleicht von der Formel $C_6H_5NHCO \cdot COOCuOH$, der ein Kupfergehalt von 25.88 pCt. entspricht. Die Bestätigung dieser Ansicht brachten die Parallelversuche mit Oxanilsäure aus Oxaläther.

Wir stellten zunächst aus einer neutralen Lösung von oxanilsaurem Natrium mit Kupfersulfatlösung das früher als solches noch nicht beschriebene normale oxanilsaure Kupfer dar. Dasselbe bildet, wie oben erwähnt, einen flockig krystallinischen Niederschlag, der in der Flüssigkeit suspendirt weiss aussieht. Abfiltrirt und gut ausgewaschen zeigt das Salz in feuchtem Zustand einen Stich in's Grüne, trocken sieht es rein weiss aus. In scheinbar lufttrockenem Zustand auf 100° erhitzt, verlor das Salz noch so viel an Gewicht als einem Viertel Molekül Wasser entsprach (1.0090 g Substanz verloren bei 120° 0.0111 g Wasser). Der Rückstand gab scharf auf $C_6H_5NH \cdot CO \cdot COOCu/2$ stimmende Zahlen:

I. 0.1980 g Substanz lieferten 0.0400 g Kupferoxyd.

II. 0.1888 g Substanz lieferten 0.0383 g Kupferoxyd.

	Berechnet für $C_6H_5NO_3Cu/2$	Gefunden	
		I.	II.
Cu	16.16	16.12	16.18 pCt.

Hierauf versetzten wir eine neutrale Lösung von oxanilsaurem Natrium mit einer Lösung von Kupferacetat. Es fiel ein zeisigrüner Niederschlag, der genau aussah wie der bei der Fällung der Oxy-

dationsflüssigkeit der Mesaconanilsäure erhaltene Niederschlag und nach dem Trocknen bei 105° bei der Analyse folgende Werthe ergab:

I. 0.2519 g Substanz lieferten 0.0760 g Kupferoxyd.

II. 0.2157 g Substanz lieferten 0.0654 g Kupferoxyd.

	Berechnet für $C_8H_7NO_4Cu$	Gefunden	
		I.	II.
Cu	25.88	24.1	24.2 pCt.

In der Meinung, dass der mit der Theorie nicht gut übereinstimmende Kupfergehalt vielleicht dadurch hervorgerufen worden sei, dass beim Versetzen der Lösung von oxanilsaurem Natrium mit Kupferacetat, also bei dem in den ersten Stadien der Fällung vorhandenen Ueberschuss des oxanilsauren Natriums sich normales Salz neben basischem abgeschieden habe, verfahren wir umgekehrt. In der That war auch der Kupfergehalt des Salzes, das wir durch Versetzen der Kupferacetatlösung mit oxanilsaurem Natrium erhielten, etwas höher als bei dem nach dem ersten Verfahren erhaltenen Salz.

0.1665 g Substanz lieferten 0.0517 g Kupferoxyd.

	Berechnet für $C_8H_7NO_4Cu$	Gefunden
Cu	25.88	24.78 pCt.

Fällt man dagegen die anfangs neutrale Lösung von oxanilsaurem Natrium nach deutlichem Ansäuern mit Essigsäure durch Kupferacetat, so enthält das ausfallende grüne Kupfersalz weniger Kupfer.

0.2850 g Substanz lieferten 0.0834 g Kupferoxyd.

	Berechnet für $C_8H_7NO_4Cu$	Gefunden
Cu	25.88	23.35 pCt.

Auch das aus Oxanilsäure gewonnene Kupfersalz liefert nach vorherigem Kochen mit Schwefelsäure bei der Destillation ein neutral reagirendes Destillat. Das hierbei entstandene weisse Salz bestand aus einem Gemenge von oxalsaurem und oxanilsaurem Kupfer.

0.1827 g Substanz lieferten 0.0484 g Kupferoxyd, entsprechend 21.14 pCt. Kupfer.

Ich stelle die bei den Kupferbestimmungen des weissen und des zeisiggrünen Salzes der sog. Anilbernsteinsäure erhaltenen Procentzahlen neben die mit dem weissen und dem zeisiggrünen Kupfersalz der Oxanilsäure aus Oxaläther ermittelten Werthe.

Weisses Salz:

aus sog. Anilbernsteinsäure			aus Oxanilsäure		Berechnet für $C_8H_6NO_3Cu/2$
I.	II.	III.	I.	II.	
15.1	17.4	16.2	16.12	16.18	16.16 pCt.

Zeisiggrünes Salz:

aus sog. Anilbernsteinsäure		aus Oxalsäure			Berechnet für $C_8H_7NO_4Cu$
I.	II.	I.	II.	III.	
24.53	24.73	24.1	24.2	24.78	25.88 pCt.

Um nun ein Urtheil darüber zu gewinnen, in welcher Weise die Fällung der Oxanilsäure mit Kupferacetat von dem Gehalt der zu fällenden Lösung an freier Säure beeinflusst wird, stellten wir folgende Versuche an. Es wurden zunächst verdünnte wässrige Lösungen von oxanilsaurem Natrium, Kupferacetat, Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure von bekanntem Gehalt bereitet:

1. 1procentige Lösung von oxanilsaurem Natrium;
2. 5procentige Lösung von reinem Kupferacetat;
3. 10procentige Lösung von Essigsäure;
4. 1procentige Schwefelsäure;
5. 2.5procentige Salpetersäure;
6. 5procentige Salzsäure.

Die verschiedenen Verdünnungsgrade der Säure bei den vorgenommenen Fällungen gehen aus der nachfolgenden Uebersichtstabelle hervor:

No. des Ver- suches	Anzahl der Cubikcentimeter-Lösung von:			Farbe des Niederschlags
	Oxanilsaurem Natrium	Essigsäure	Kupferacetat	
1	10	10	5	weiss.
2	10	15	2	fast weiss.
3	7.5	2.5	1	hellgrün.
4	10	—	2	zeisiggrün.
	Oxanilsaurem Natrium	Schwefelsäure	Kupferacetat	
5	5	5	1	weiss.
6	5	2.5	1	etwas hellgrün.
7	5	1	1	deutlich hellgrün.
	Oxanilsaurem Natrium	Salpetersäure	Kupferacetat	
8	5	2	1	weiss.
9	5	1	1	deutlich hellgrün.
	Oxanilsaurem Natrium	Salzsäure	Kupferacetat	
10	4	1	1	weiss.
11	9	1	2	weiss.
12	9 ¹ / ₂	1 ¹ / ₂	2	deutlich hellgrün.

Diese Versuche zeigen, dass die Farbe des Niederschlages um so grüner ist, je weniger freie Säure die Lösung bei der Fällung enthält. Auch Essigsäure verhindert unter Umständen die Bildung des basisch oxanilsauren Kupfers; aber es ist viel mehr Essigsäure zu diesem Zweck nöthig als Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure. Die grüne Farbe von basisch oxanilsaurem Kupfer verdeckt natürlich die weisse des normalen oxanilsauren Kupfers und so kommt es, dass grüne Niederschläge unter Umständen aus oxanilsauren Salzlösungen enthalten werden, deren Kupfergehalt durch in ihnen vorhandenes normales Kupfersalz beträchtlich viel niedriger ist als ihn die Formel für basisch oxanilsaures Kupfer verlangt. Wir haben z. B. nach den bei Versuch No. 6 eingehaltenen Verhältnissen eine grössere Menge des etwas hellgrün gefärbten Kupfersalzes dargestellt und analysirt.

I. 0.1533 g Substanz lieferten 0.0360 g Kupferoxyd, entsprechend 18.7 pCt. Kupfer.

II. 0.1222 g Substanz lieferten 0.0281 g Kupferoxyd, entsprechend 18.3 pCt. Kupfer.

Es ist demnach vollständig klar, warum Hr. Reissert's vermeintliche Anilbernsteinsäure mit Kupfersulfat einen weissen, mit Kupferacetat den vielgenannten »zeisiggrünen« Niederschlag liefert. Ebenso versteht es sich von selbst, dass die sog. β -Anilpropionsäure der Anilbernsteinsäure und der Oxanilsäure so ähnlich ist, denn sie ist wie die Anilbernsteinsäure nichts anderes als Oxanilsäure; die normalen oxanilsauren Salze sind in der That sehr beständig gegen Hitze. Da Hr. Reissert die sog. anilpropionsauren Salze besonders sorgfältig analysirt zu haben schien, so haben wir zum Vergleich einige entsprechende oxanilsaure Salze ebenfalls untersucht, nämlich das Bleisalz und das Baryumsalz. Während Hr. Reissert in dem sog. anilpropionsauren Blei 1 Molekül Krystallwasser fand, das bei 100° entweicht, verlor das lufttrockene oxanilsaure Blei selbst bei längerem Erhitzen auf 110° nicht an Gewicht.

Das Baryumsalz der Oxanilsäure verlor dagegen beim Erhitzen auf 100° so viel an Gewicht als einem Molekül Krystallwasser entsprach, stimmte also völlig überein mit Hr. Reissert's anilpropionsaurem Baryum.

I. 0.7424 g Substanz (lufttrocken) verloren nach 4-stündigem Erhitzen auf 110° 0.0304 g.

II. 0.1646 g der bei 110° getrockneten Substanz lieferten 0.0818 g Baryumsulfat.

III. 0.1570 g Substanz lieferten 0.0783 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_6Ba + H_2O$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
H_2O	3.73	4.09	—	—	
Ba im wasserfreien Salz	29.43	—	29.20	29.31	»

Das Resultat der in dieser Abhandlung mitgetheilten zeitraubenden und wenig lohnenden Versuche ist also Folgendes: Bei der Oxydation der Mesaconilsäure mit Kaliumpermanganat entstehen Kohlensäure, Oxalsäure und Oxanilsäure, sowie eine kleine Menge eines bei 188° schmelzenden indifferenten Körpers von bis jetzt nicht näher bestimmter Natur. Für die Entscheidung der Frage nach der Constitution der Mesaconilsäure ist daher das Resultat der Oxydation dieser Säure durch Kaliumpermanganat vorläufig ohne alle Bedeutung.

Wie Hr. Reissert zu denjenigen seiner Angaben kam, die mit meinen Beobachtungen im Widerspruch stehen, wird er voraussichtlich in der Bemerkung auseinandersetzen, mit der er diejenigen Abhandlungen Anderer unmittelbar begleiten zu müssen glaubt, welche sich mit seinen Arbeiten beschäftigen.

Zum Schlusse möchte ich mir gestatten, in übersichtlicher Form die Erfahrungen zusammenzustellen, die wir bei der Wiederholung, der in den Abhandlungen von Hrn. Reissert, diese Berichte XXI, 1362—1380, XXI, 1380—1385, beschriebenen Beobachtungen machten. Den Commentar zu dieser Uebersicht geben meine theils mit Hrn. Hensel veröffentlichten Mittheilungen, diese Berichte XXI, 3252; Ann. Chem. Pharm. 246, 115; 248, 269, sowie die vorstehende Abhandlung. Aus der Zusammenstellung ergibt sich, auf wie unsicheren Fundamenten die Beobachtungen von Hrn. Reissert über die Condensationsproducte von β -Anilidosäuren ruhen.

	Reissert	Anschütz		
1. Pyranilpyroinsäure	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}(\text{OH}) \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C} \cdot \text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{oder} \\ \text{CH}_3\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5 \end{array} $	=	Mesaconilsäure.
2. Pyranilpyroinlacton	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{O} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C} \text{---} \text{CO} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH} \text{---} \text{CO} \quad \text{N} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	=	Citraconanil.

