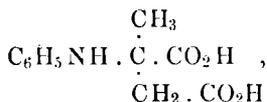


425. Arnold Reissert: Pyranilpyroönsäure und Mесаconanilsäure.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXXXIII.]

(Eingegangen am 10. August.)

Im vorigen Jahre¹⁾ habe ich eine Reihe von Versuchen beschrieben, welche ich mit der von mir als Pyranilpyroönsäure bezeichneten Verbindung von der Formel $C_{11}H_{11}NO_3$ angestellt hatte. Die Bildung dieser Säure aus der Anilidobrenzweinsäure,



welche beim Erhitzen der letzteren unter Abspaltung von Wasser vor sich geht, wurde bereits in einer früheren Notiz von Hrn. Ferd. Tiemann und mir beschrieben²⁾.

Michael³⁾ machte zuerst auf die ausserordentliche Aehnlichkeit aufmerksam, welche diese Säure resp. deren Anhydrid mit der aus Anilin und Citraconsäure entstehenden Mесаconanilsäure resp. dem um ein Molekül Wasser ärmeren Citraconanil besitzt⁴⁾.

Die in der That sehr weitgehende Uebereinstimmung der erwähnten Substanzen gleicher Zusammensetzung, welche aus der weiter unten folgenden tabellarischen Zusammenstellung ersichtlich ist, veranlasste mich, der von Michael ausgesprochenen Ansicht von der Identität derselben beizupflichten⁵⁾.

Was nun die Constitution der in Rede stehenden Verbindungen anbetrifft, so hatte ich namentlich gestützt auf die Ergebnisse der Oxydation der Pyranilpyroönsäure dieser und dem aus ihr durch

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1362, 1380.

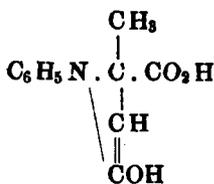
²⁾ Diese Berichte XIX, 622.

³⁾ Americ. Chem. Journ. IX, No. 3.

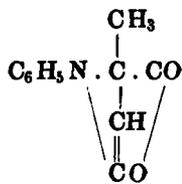
⁴⁾ Gottlieb, welcher diese Verbindungen zuerst aus Citraconsäure und Anilin darstellte (Ann. Chem. Pharm. 77, 277, 280), betrachtete dieselben als wahre Abkömmlinge der Citraconsäure. Spätere Versuche (vergl. Ann. Chem. Pharm. 246, 116) haben gezeigt, dass die als Citraconanilsäure bezeichnete Substanz richtiger Mесаconanilsäure zu benennen ist, da sie bei der Spaltung mit Säuren oder Alkalien in Anilin und Mесаconsäure zerfällt.

⁵⁾ Diese Berichte XXI, 1366.

Wasserabspaltung entstehenden lactonartigen inneren Anhydrid die folgenden aufgelösten Formeln beigelegt:

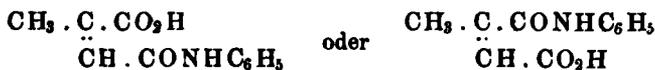


Pyranilpyroinsäure



Pyranilpyroinlacton.

Den aus Citraconsäure und Anilin entstehenden Körpern dagegen waren die folgenden Constitutionsformeln schon von Gottlieb¹⁾ zugeschrieben worden:



Mesaconanilsäure



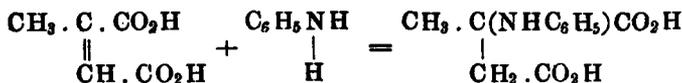
und

Citraconanil.

Waren beide Säuren sowie ihre Anhydride mit einander identisch, so musste eine der beiden Formeln für dieselben falsch sein.

Da meine Oxydationsversuche mit der Pyranilpyroinsäure zu Säuren führten, in denen der Anilinrest nachweislich nicht an das einer Carboxylgruppe angehörende Kohlenstoffatom gebunden ist, so zog ich daraus den Schluss, dass die Formel einer Mesaconanilsäure für die in Rede stehende Säure unmöglich richtig sein könne, und ich schrieb daher sowohl der aus Anilidobrenzweinsäure gewonnenen als auch der aus Anilin und Citraconsäure entstehenden Säure die oben für die Pyranilpyroinsäure gegebene Formel zu.

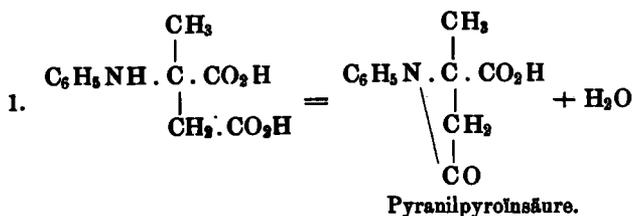
Die Bildung einer solchen Säure aus Anilin und einer ungesättigten Dicarbonsäure erschien nicht auffallend, da eine Addition von Anilin an derartige ungesättigte Säuren unter Bildung gesättigter Anilidsäuren bereits mehrfach beobachtet worden ist²⁾. Ich nahm daher an, dass beim Erhitzen von Citraconsäure mit Anilin intermediär die Anilidobrenzweinsäure sich bilde:



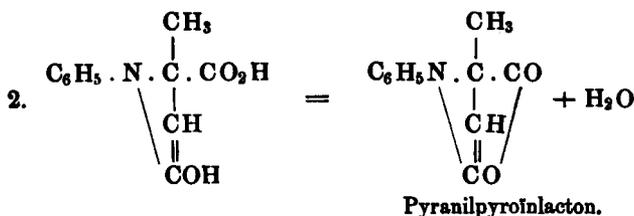
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 77, 277, 280.

²⁾ Vergl. Anschütz und Wirtz, Ann. Chem. Pharm. 239, 137; Anschütz und Reuter, diese Berichte XXI, 958.

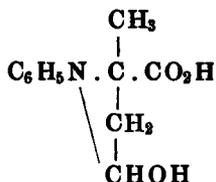
und dass diese bei der hohen Reactionstemperatur die bekannte Umwandlung in Pyranilpyroïnlacton erleide, welche sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken lässt:



Unter Umlagerung der Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ in $\text{CH} : \text{COH}$ konnte dann eine metamere Oxysäure entstehen, deren Lacton das Pyranilpyroïnlacton darstellte:



Der, wie bereits erwähnt, aus der Natur der Oxydationsproducte der Pyranilpyroïn säure gewonnene Aufschluss über die Constitution derselben veranlasste mich, auch die bei der Reduction mit Leichtigkeit daraus entstehende Säure, welche sich von der Pyranilpyroïn säure durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet, als Dihydropyranilpyroïn säure von der Constitution



anzusprechen.

Ich will hier gleich hervorheben, dass ich die Oxydation stets mit der aus Anilidobrenzweinsäure dargestellten Säure, die Reduction dagegen, welche zu einer späteren Zeit ausgeführt wurde, mit der aus Anilin und Citraconsäure gewonnenen Substanz vornahm, wozu ich bei der Annahme der Identität der auf diesen verschiedenen Wegen gewonnenen Säuren berechtigt zu sein glaubte.

Sogleich nach dem Erscheinen meiner Arbeiten hat sich Hr. Anschütz zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. Hensel veranlasst gesehen, die von mir ausgeführten Versuche einer Revision zu unterziehen, deren Resultate er in mehreren Abhandlungen niedergelegt hat¹⁾.

Nach vielen theilweise sehr sorgfältig durchgearbeiteten Versuchen gelangt Hr. Anschütz zu dem Schluss, die von mir untersuchte und als Pyranilpyroönsäure bezeichnete Verbindung sei nichts anderes als Mesaconanilsäure, eine Ansicht, die, wie ich gleich bemerken will, durch meine erneuten Versuche nicht bestätigt worden ist.

Die Arbeiten des Hrn. Anschütz zerfallen in zwei Theile:

1. Oxydation der Mesaconanilsäure, wobei Hr. Anschütz constatirt, dass der Anilinrest nur mit einer 2 Kohlenstoffatome enthaltenden Gruppe dem Oxalyl, $\text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, verbunden bleibt, dass sich also hierbei Oxanilsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, bildet.

2. Die Reduction der Mesaconanilsäure, wobei sich Brenzweinanilsäure bildet, und die Einwirkung von Brom auf diese Säure.

Hr. Anschütz giebt nicht an, auf welchem Wege er die zu seinen Versuchen verwendete Mesaconanilsäure erhielt, doch zweifle ich nicht daran, dass er sie aus Citraconsäure resp. Citraconsäureanhydrid und Anilin darstellte.

Die Versuche des Hrn. Anschütz stehen in directem Widerspruch mit meinen Beobachtungen, ein Widerspruch, den Hr. Anschütz nur dadurch aufklären zu können glaubt, dass er meine Versuche, soweit sie mit seinen Ansichten nicht übereinstimmen, entweder mit Stillschweigen übergeht oder ihre Richtigkeit leugnet.

Während also Hr. Anschütz einerseits nicht Anstand nimmt, meine Beobachtungen zu verwerfen, weil sie seinen Anschauungen nicht gerecht werden, zeigt er andererseits ein unerschütterliches Vertrauen in eine von mir ausgesprochene Ansicht, nämlich in die von mir angenommene Identität der Producte, welche aus Anilidobrenzweinsäure einerseits und aus Anilin und Citraconsäure andererseits entstehen. Und doch lag bei dem Widerspruch, den unsere beiderseitigen Versuche aufweisen, die Erklärung ausserordentlich nahe, dass wir nicht dieselben Substanzen in Händen hatten.

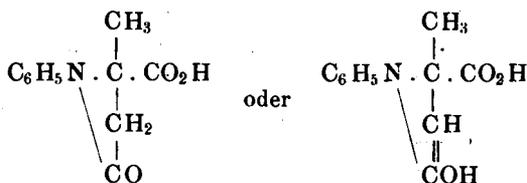
Hätte Hr. Anschütz sich der Mühe unterzogen, auch die aus Anilidobrenzweinsäure entstehende Pyranilpyroönsäure zum Ausgangs-

¹⁾ Anschütz, Ann. Chem. Pharm. 246, 115; diese Berichte XXI, 3252, XXII, 731; Anschütz und Hensel, Ann. Chem. Pharm. 248, 269.

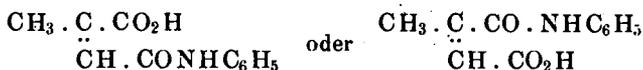
punkte seiner Versuche zu machen, so hätte er die einfache Erklärung für die Verschiedenheit unserer Beobachtungen gefunden, welche nicht in der Unrichtigkeit meiner Versuche, sondern einfach in der Nichtidentität der nach den mehrfach erwähnten verschiedenen Methoden dargestellten Säuren gleicher Zusammensetzung liegt.

Bei der Fortführung meiner Arbeit über Pyranilpyroönsäure ist es mir gelungen, die hier behandelten Verhältnisse aufzuklären. Die experimentellen Daten sind weiter unten aufgeführt und seien hier zunächst die hauptsächlichsten Ergebnisse meiner erneuten Untersuchungen zusammengestellt. Dieselben lassen sich in folgende Punkte fassen:

1. Meine frühere Ansicht von der Identität der Pyranilpyroönsäure und der aus Citraconsäure und Anilin entstehenden Säure, welche zuerst von Michael befürwortet wurde, ist irrig. Die aus Anilidobrenzweinsäure beim Erhitzen entstehende Säure ist die von mir als Pyranilpyroönsäure bezeichnete Verbindung von der Constitution:

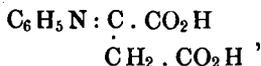


Aus Citraconsäure und Anilin dagegen bildet sich ein Körper, welchem aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel einer Mesoconanilsäure,



zukommt.

2. Bei der Oxydation der Pyranilpyroönsäure mit Kaliumpermanganat entsteht neben Oxanilsäure die schon früher eingehend beschriebene Anilbernsteinsäure,

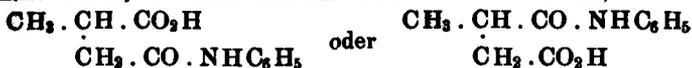


welche leicht unter Abspaltung von Kohlensäure β -Anilpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, liefert.

Aus der Säure, welche sich aus Anilin und Citraconsäure bildet, entsteht dagegen bei der Oxydation nur eine stickstoffhaltige Säure, die Oxanilsäure,



3. Die bei der Redaction der Mesaconanilsäure entstehende Verbindung, welche früher von mir als Dihydropyranilpyroinsäure bezeichnet wurde, ist nichts anderes als Brenzweinanilsäure,



Bei der Einwirkung von Brom bildet diese Säure die Brenzweinp-bromanilsäure. Die Bezeichnung Monobromdesoxyppyranilpyroinsäure ist mithin aus der Literatur zu streichen. Die aus der gebromten Säure erhaltene sogen. Desoxyppyranilpyroinsäure war nichts anderes als wasserhaltige Brenzweinanilsäure.

Hier liegt also, wie ich mich beeile zu constatiren, ein Irrthum meinerseits vor, den Hr. Anschütz durch seine Versuche aufgedeckt hat. Veranlasst wurde meine falsche Auffassung der in Rede stehenden Substanzen erstens, wie schon erwähnt, durch die Annahme, dass die zu den Reductionsversuchen verwendete Säure Pyranilpyroinsäure sei, und zweitens durch die Eigenschaften der bei der Entbromung der Brenzweinp-bromanilsäure entstehenden Verbindung, welche von der Brenzweinanilsäure verschieden zu sein schien, während sie thatsächlich mit dieser identisch ist, wie ich das weiter unten näher ausgeführt habe.

Wird Pyranilpyroinsäure ganz in derselben Weise der Reduction unterworfen, wie das früher bei der Mesaconanilsäure beschrieben wurde, so findet eine völlige Aufspaltung des Moleküls statt unter Bildung von Kohlensäure, Anilin und einer geringen Menge einer stickstofffreien Säure, welche entweder Buttersäure oder Isobuttersäure ist.

4. Das früher als Phenylhydrazid der Pyranilpyroinsäure beschriebene Product entsteht sowohl aus dem Lacton dieser Säure, als auch aus dem Anhydrid der Mesaconanilsäure. Seine Constitution ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, doch ist es keinesfalls als ein Anilid oder Phenylhydrazid anzusehen, da es beim Kochen mit Alkalien nicht unter Aufnahme von Wasser resp. unter Abspaltung von Anilin oder Phenylhydrazin in eine Säure übergeht, sondern einen indifferenten Körper von veränderten Eigenschaften bildet.

1. Vergleichung der Pyranilpyroinsäure und des Pyranilpyroïn lactons mit der Mesaconanilsäure und dem Citraconanil.

Die Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten der erwähnten Substanzen werden am besten aus den unten folgenden Nebeneinanderstellungen ersichtlich sein; ich will nur vorausschicken, dass neben den zwar geringen, aber doch deutlichen Verschiedenheiten dieser Körper, wie sie sich aus den Tabellen ergeben, die durchaus abweichenden Ergebnisse der Oxydation und der Reduction dazu geführt haben, die Nichtidentität derselben festzustellen.

	<p>Mesaconanilsäure, $C_{11}H_{11}NO_3 =$ $CH_3 \cdot C \cdot CO_2H$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad CH \cdot CONHC_6H_5$ oder $CH_3 \cdot C \cdot CONHC_6H_5$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad CH \cdot CO_2H$</p>	<p>Pyranilpyroinsäure, $C_{11}H_{11}NO_3 =$ $\quad \quad \quad CH_3 \quad \quad \quad CH_3$ $C_6H_5N \cdot \dot{C} \cdot CO_2H \quad C_6H_5N \cdot \dot{C} \cdot CO_2H$ $\quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad CH_2 \quad \quad \quad \text{oder} \quad \quad \quad CH$ $\quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad CO \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad COH$</p>
Aeusserer Eigenschaften	<p>Wird aus alkalischer Lösung durch Mineralsäuren als rein weisse, mikrokrySTALLINISCHE Masse gefällt. Lässt sich ohne Zersetzung bei 100° trocknen. Aus Alkohol krystallisirt sie auf Zusatz von Aether allmählich in zarten, weissen Kryställchen, die sich im feuchten Zustande leicht hellroth färben.</p>	<p>Fällt aus alkalischer Lösung auf Zusatz von Mineralsäuren als weisse, kaum krystallinische, kalkähnliche Masse. Beim Trocknen bei 100° tritt theilweise Zersetzung und Braunfärbung ein. Sie lässt sich nur sehr schwer und unter grossen Verlusten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und bildet alsdann kleine, schwach gefärbte Nadelchen.</p>
Schmelzp.	175°	165°
Silbersalz	<p>Das Silbersalz, $C_{11}H_{10}NO_3Ag$, bildet eine unkrystallinische weisse Masse, welche selbst unter Lichtabschluss nicht ohne Zersetzung im Vacuum getrocknet werden konnte.</p>	<p>Das Silbersalz, $C_{11}H_{10}NO_3Ag$, ist kaum krystallinisch, rein weiss und lässt sich unter Ausschluss des Lichtes im Vacuum trocknen. Ag gef. 34.81, ber. 34.61 pCt.</p>
	<p>Citraconanil, $C_{11}H_9NO_2 =$ $CH_3 \cdot C \cdot CO \quad \quad \quad \rangle N \cdot C_6H_5$ $\quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad CH \cdot CO$</p>	<p>Pyranilpyroinlacton, $C_{11}H_9NO_2 =$ $\quad \quad \quad CH_3$ $C_6H_5N \cdot \dot{C} \cdot CO$ $\quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad CH \quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad C-O$</p>
Aeusserer Eigenschaften	<p>Bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt schwach gelbliche, lange, zerbrechliche Nadeln, löst sich leicht in starkem Alkohol, fast gar nicht in Wasser.</p>	<p>Krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in farblosen, verfilzten, dünnen Nadeln, löst sich äusserst leicht in Alkohol, schwer in Wasser.</p>
Schmelzp.	98°	96°

2. Oxydation der Pyranilpyröinsäure und der Mesaconanilsäure.

Die Oxydation der Pyranilpyröinsäure mit Kaliumpermanganat ist bereits früher¹⁾ von mir beschrieben worden. Um jede Erwärmung bei der Darstellung der hierbei entstehenden Säuren zu vermeiden, wurde das Verfahren folgendermaassen modificirt. Der nach der früheren Beschreibung erhaltene grüne Niederschlag des Kupfersalzes wurde nicht, wie früher angegeben, bei 100° getrocknet, sondern noch feucht in kaltem Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelkupfer mit Aether häufig extrahirt. Es resultirte alsdann nach dem Verdunsten des Aethers eine gelbliche Krystallmasse, in der sich die glänzenden, durchsichtigen Krystalle der gebildeten Oxanilsäure leicht von den undurchsichtigen, gelblichen Formen der Anilbernstensäure unterscheiden liessen.

Das entstandene Säuregemisch wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Eine Analyse desselben ergab folgende Zahlenwerthe, welche einem Gemenge von Oxanilsäure und Anilbernstensäure entsprechen.

	Ber. für $C_8H_7NO_3$	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9NO_4$
C	58.18	57.60	57.97 pCt.
H	4.24	4.57	4.35 »
N	8.48	8.01	6.76 »

Das weisse Kupfersalz, welches aus diesem Säuregemisch durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Kupfersulfat dargestellt wurde, ergab:

	Ber. für $C_8H_6N_2O_3Cu$	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8N_2O_4Cu$
Cu	16.20	14.08	13.34 pCt.

Das Salz war bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknet worden.

Aus den angeführten Analysenzahlen geht in Uebereinstimmung mit den früher von mir erhaltenen Resultaten hervor, dass bei der Oxydation der Pyranilpyröinsäure ausser Oxanilsäure noch eine zweite Säure gebildet wird, deren Kupfersalz einen niedrigeren Procentgehalt an Kupfer zeigt als das oxanilsaure Kupfer. Dieser zweiten Säure muss daher ein höheres Moleculargewicht zukommen.

Um die entstandenen Säuren von einander zu trennen, wurde das Gemisch mit einer zur vollständigen Lösung desselben unzureichenden Menge Benzol gekocht. Auf diese Weise konnten drei Fractionen erhalten werden:

- A ungelöst bleibend,
- B beim Erkalten der Benzollösung krystallisirend,
- C nach längerem Stehen der vom Niederschlag B abfiltrirten Benzollösung allmählich ausfallend.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1370.

Der ungelöst gebliebene Theil A erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, wobei er in Blättchen von aussergewöhnlichem Glanz und dem Schmelzpunkt 149—150° erhalten wurde, als reine Oxanilsäure. Eine mit Natronlauge genau neutralisirte Lösung dieser Säure lieferte mit Kupfersulfat einen grünen Niederschlag, dessen Analyse den folgenden, auf das basisch-oxanilsaure Kupfer stimmenden Kupfergehalt gab:

Ber. für $C_8H_6NO_3CuOH$	Gefunden
Cu 25.94	26.16 pCt.

Die Analyse der freien Säure gab folgende auf die Formel der Oxanilsäure stimmende Werthe:

	Theorie		Versuch
C_8	96	58.18	58.02 pCt.
H_7	7	4.24	4.78 »
N	14	8.48	8.87 »
O_3	48	29.10	— »
	165	100.00	

Die zum Vergleich auf synthetischem Wege aus Oxalsäure und Anilin dargestellte Oxanilsäure, welche denselben Schmelzpunkt von 149—150° zeigte, krystallisirte aus Benzol nicht in glänzenden Blättchen, sondern in seideglänzenden, verfilzten Nadelchen, ein Unterschied, der wahrscheinlich durch die Verschiedenheit der Concentration der Lösungen zu erklären ist.

Die Säure B, welche in kleinen, glanzlosen Nadeln krystallisirt war und einen ungenauen, zwischen 145 und 150° liegenden Schmelzpunkt zeigte, war, wie aus der Analyse hervorgeht, ein Gemenge von Oxanilsäure und Anilbernstensäure:

Ber. für $C_8H_7NO_3$	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9NO_4$
C 58.18	57.87	57.97 pCt.
H 4.24	4.59	4.35 »
N 8.48	8.00	6.76 »

Die nach dem Abfiltriren von B in zarten, gelblichen Kryställchen anschliessende Substanz, welche oben mit C bezeichnet wurde, stellte endlich die reine Anilbernstensäure dar:

	Theorie		Versuch
C_{10}	120	57.97	57.42 pCt.
H_9	9	4.35	4.58 »
N	14	6.76	7.40 »
O_4	64	30.92	— »
	207	100.00	

Die Säure schmolz bei 151—152°. Abweichend von meiner früheren Beschreibung, nach welcher sie in glänzenden Blättchen kry-

Meine Beweisführung berubte auf der eigenthümlichen Umwandlung, welche das primäre anilberneinsteinsäure Kupfer beim Erhitzen erleidet, wobei es unter Kohlensäureabspaltung in β -anilpropionsäures Kupfer übergeht:



Bei der Wichtigkeit dieser Reaction habe ich dieselbe nochmals genau geprüft und dabei meine früheren Beobachtungen lediglich bestätigt gefunden.

Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt:

In einem Erlenmeyer'schen Kölbchen wurde eine gewisse Menge primäres anilberneinsteinsäures Kupfer abgewogen, das Kölbchen dann einerseits mit einer Flasche, die mit Barytwasser gefüllt war, andererseits mit einem Kaliapparat verbunden und dann Luft hindurch gesaugt, während das Kölbchen im Wasserbade auf 100° erhitzt wurde. Es entstand sehr bald ein starker Niederschlag von Baryumcarbonat. Als derselbe sich nicht mehr zu vermehren schien, wurde das Barytwasser durch eine neue Portion ersetzt, und als nun kein Niederschlag mehr eintrat, galt die Reaction für beendet. Das Kölbchen wurde nun wieder gewogen und so der Gewichtsverlust bestimmt, den das Salz erlitten hatte. Andererseits wurde der rasch abfiltrirte kohlen-säure Baryt in das Sulfat verwandelt und aus dem Gewicht desselben die entwickelte Kohlensäure berechnet. Endlich wurde mit dem resultirenden Kupfersalz eine Kupferbestimmung ausgeführt. Die hierbei erhaltenen Werthe sind die folgenden:

1. Gewichtsverlust bei Verwandlung des Salzes $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_4)_2\text{Cu}$ in $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2)_2\text{Cu}$:

Berechnet	Gefunden
18.51	18.35 pCt.

2. Kohlensäure aus der oben gegebenen Umwandlungsgleichung berechnet und durch Bestimmung des gebildeten Baryumsulfats ermittelt:

	Berechnet	Gefunden
CO_2	18.51	18.73 pCt.

3. Kupferbestimmung im zurückbleibenden Salz, berechnet auf die Formel $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2)_2\text{Cu}$:

	Berechnet	Gefunden
Cu	16.36	16.19 pCt.

Aus dem Kupfersalz wurde alsdann die freie β -Anilpropionsäure gewonnen, welche aus Wasser und Benzol in kleinen, glanzlosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 153° krystallisirte. Diese Säure konnte nur in geringer Menge erhalten werden, so dass eine sorgfältige Reinigung nicht ausgeführt werden konnte, doch stimmen die Analysenzahlen annähernd mit den früher für die Formel $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{aq}$ berechneten überein:

	Theorie		Versuch	
			I ¹⁾ .	II.
C ₉	108	62.79	62.49	63.05 pCt.
H ₁₀	10	5.81	5.92	5.60 »
N	14	8.14	8.44	— »
O ₂ ^{1/2}	40	23.26	—	— »
	172	100.00		

Das aus der freien Säure dargestellte Kupfersalz zeigte in Uebereinstimmung mit meinen früheren Angaben nach dem Trocknen im Vacuum einen Wassergehalt, welcher der Formel $(C_9H_9NO_2)_2Cu + aq$ entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Cu	15.64	15.62 pCt.

Da die Anilbernstensäure in wässriger Lösung Kaliumpermanganat sofort reducirt, was die Oxanilsäure nicht thut, so war anzunehmen, dass diese letztgenannte Säure als das Endproduct der Oxydation der Pyranilpyroönsäure anzusehen sei. Um diese Annahme zu controlliren, wurde eine neutrale Lösung von Pyranilpyroönsäure mit Kaliumpermanganat versetzt, bis die Lösung längere Zeit deutlich roth gefärbt blieb. Nach der Reduction des überschüssig zugesetzten Permanganats durch Alkohol wurde alsdann in üblicher Weise das primäre Kupfersalz des Oxydationsproductes dargestellt und constatirt, dass dasselbe reines oxanilsaures Kupfer war. Eine Kupferbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cu	16.20	16.05 pCt.

An dieser Stelle sei bemerkt, dass weder bei dem auf diesem Wege gewonnenen noch bei dem synthetisch dargestellten normalen Kupfersalz der Oxanilsäure ein Wassergehalt von $\frac{1}{4}$ Mol. aq, wie Anschütz²⁾ angiebt, gefunden werden konnte. Die im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salze verloren beim Erhitzen auf 100° nicht mehr an Gewicht und gaben Zahlen, welche auf die Formel des wasserfreien Salzes stimmten.

Nachdem durch die beschriebenen Versuche der Verlauf der Oxydation der Pyranilpyroönsäure von neuem klargelegt war, wandte ich mich der Untersuchung der Oxydationsproducte der Mesaconanilsäure zu.

Die Oxydation wurde ganz in derselben Weise ausgeführt, wie oben für die Pyranilpyroönsäure angegeben wurde. Hierbei zeigte sich der Unterschied, dass die Oxydationsflüssigkeit in den meisten Fällen nach Zusatz der bei der Pyranilpyroönsäure angegebenen Menge Per-

¹⁾ Früher erhalten.

²⁾ Diese Berichte XXII, 743.

manganat (18 g auf 10 g Säure) schon dauernd roth gefärbt war. In einer solchen Lösung konnte keine Anilbernsteinsäure enthalten sein, da dieselbe Permanganatlösungen sofort entfärbt.

Es wurde daher die Menge des Oxydationsmittels auf etwa $\frac{2}{3}$ herabgesetzt, wobei ein geringer Theil der Mesaconilsäure unverändert blieb. Das aus der filtrirten Flüssigkeit auf dem bei der Pyranilpyroönsäure beschriebenen Wege dargestellte weisse Kupfersalz erwies sich auch in diesem Falle, wie die Analyse zeigte, als reines oxanilsaures Kupfer:

	Theorie		Versuch
C ₁₆	192	49.05	48.78 pCt.
H ₁₂	12	3.07	3.47 »
N ₂	28	7.15	— »
O ₆	96	24.53	— »
Cu	63.4	16.20	16.27 »
	391.4	100.00	

Der von Anschütz aus seinen Oxydationsversuchen mit der Mesaconilsäure gezogene Schluss, dass die beiden von mir dargestellten Säuren, die Anilbernsteinsäure und die β -Anilpropionsäure mit der Oxanilsäure identisch seien, ist durch die vorstehend beschriebenen Untersuchungen als unrichtig nachgewiesen worden. Die Verschiedenheiten der in Rede stehenden Substanzen werden am deutlichsten aus der folgenden tabellarischen Zusammenstellung ersichtlich sein.

Oxanilsäure C ₆ H ₅ .NH.CO.CO ₂ H	Anilbernsteinsäure C ₆ H ₅ .N:C.CO ₂ H CH ₂ .CO ₂ H	β -Anilpropionsäure C ₆ H ₅ N:CH.CH ₂ .CO ₂ H
Krystallisirt aus Benzol in stark glänzenden Blättchen oder seidenglänzenden Nadeln, aus Wasser in wasserhaltigen Nadeln, ist in Benzol schwerlöslich.	Krystallisirt aus Benzol in glanzlosen gelblichen Kryställchen, ist in Benzol sehr leicht löslich.	Krystallisirt aus Wasser und Benzol in kleinen glanzlosen Nadelchen.
Schmp. 149—150°	151—152°	153°
Das primäre Kupfersalz ist weiss, bei 100° unveränderlich, krystallisirt wasserfrei. Cu gef. 16.16 pCt.	Das primäre Kupfersalz ist schwach bläulichgrün gefärbt, giebt bei 100° Kohlensäure ab. Cu gef. 13.33 pCt.	Das Kupfersalz ist weiss, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das bei 100° entweicht. Cu gef. 15.62 pCt.

Oxanilsäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$	Anilbernsteinsäure $C_6H_5 \cdot N : C \cdot CO_2H$ $CH_2 \cdot CO_2H$	β -Anilpropionsäure $C_6H_5N : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
Das basische Kupfersalz ist grün. Cu gef. 26.16 pCt.	Das secundäre Kupfersalz ist grün mit einem Stich ins gelbliche. Cu gef. 23.77 pCt.	—
Ein secundäres Natronsalz existirt nicht.	Das secundäre Natronsalz fällt aus alkalisch-alkoholischer Lösung aus. Na gef. 17.87 pCt.	—
Giebt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Oxanilid vom Schmelzpunkt 245° .	Giebt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt γ -Keto-dihydrochinolin vom Schmelzpunkt 235° .	Verhält sich gleich der Anilbernsteinsäure.

3. Reduction der Pyranilpyroönsäure und der Mesaconanilsäure.

Die Reduction der Pyranilpyroönsäure mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung führte, wie schon kurz erwähnt wurde, zu einem gänzlichen Zerfall des Moleküls dieser Säure. Beim Kochen der Reductionsflüssigkeit entwickelten sich beträchtliche Mengen von Kohlensäure. Die vom Zink abfiltrirte Lösung wurde nach dem Abstumpfen des grössten Theils der Essigsäure mit Aether extrahirt, welcher fast nur essigsaurer Anilin aufnahm. Daneben wurde aus der ätherischen Lösung eine geringe Menge einer Säure erhalten, welche flüssig war und stark nach Buttersäure roch. Die Schwerlöslichkeit in Wasser, welche die Säure zeigte, legt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass hier Isobuttersäure vorlag, doch reichte die äusserst geringe Menge der erhaltenen Substanz zur näheren Untersuchung nicht aus. Auch aus der wässrigen, mit Aether extrahirten Lösung konnte kein fassbares Product isolirt werden.

Ganz anders wie die Pyranilpyroönsäure verhält sich die Mesaconanilsäure bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure. Wie bereits früher mitgetheilt wurde, entsteht hierbei eine Säure von der Formel $C_{11}H_{13}NO_3$, also eine Substanz, welche 2 Atome Wasserstoff mehr enthält als die Mesaconanilsäure.

Von der falschen Voraussetzung ausgehend, dass die der Reduction unterworfenen Säure Pyranilpyroönsäure sei, habe ich dieses Reductionsproduct als Dihydropyranilpyroönsäure bezeichnet. Anschütz und

Hensel¹⁾ wiesen die Identität dieser Substanz mit der Brenzweinanilsäure:



nach, und ich fand ihre Resultate bei einer Wiederholung der von mir zuerst ausgeführten Versuche bestätigt.

Der als Dihydropyranilpyroïn lacton bezeichnete Körper ist identisch mit dem seit lange bekannten Brenzweinanil.

Zum Vergleich habe ich die in Rede stehenden Substanzen auch aus Brenzweinsäure und Anilin dargestellt und die Voraussetzung ihrer Identität mit den aus Mesaconanilsäure erhaltenen Körpern bestätigt gefunden.

Die Einwirkung von Brom auf Brenzweinanilsäure wurde auch schon früher von mir beschrieben, doch habe ich damals dieser Reaction eine falsche Bedeutung beigelegt, welche veranlasst wurde durch die scheinbar von der Brenzweinanilsäure abweichenden Eigenschaften der durch Entbromung aus dem Bromproduct gewonnenen Substanz.

Die Bromirung der Brenzweinanilsäure verläuft, wie Anschütz und Hensel fanden und wie meine neuerlichen Versuche bestätigen, ganz in normaler Weise, d. h. das Brom tritt substituierend in den Benzolkern des Anilins ein. Die Flüssigkeit enthält Bromwasserstoff, was ich früher übersehen habe. Nicht bestätigt fand ich die von Anschütz und Hensel aufgestellte Behauptung, dass sich gleichzeitig bei dieser Reaction Tribromanilin in beträchtlicher Menge bilde, wenigstens wird, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung mit Bromwasser arbeitet, ein in Natronlauge vollständig löslicher Körper, d. h. reine Brenzwein-*p*-bromanilsäure gebildet. Dies wurde durch folgenden quantitativ ausgeführten Versuch bewiesen:

2.07 g Brenzweinanilsäure wurden in wässriger Lösung allmählich mit 82 ccm 2procentigem Bromwasser unter Umschütteln versetzt. Einige hierauf zugesetzte Tropfen Bromwasser wurden nicht mehr entfärbt. Der Theorie nach sollen 80 ccm einer solchen Bromlösung verbraucht werden. Der bromhaltige Niederschlag wog 2.8 g, berechnet 2.86 g, und löste sich mit geringer Trübung in Natronlauge auf.

Die Analyse der mehrfach aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirten Säure ergab folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	46.15	45.77 pCt.
H ₁₂	12	4.20	4.43 „
N	14	4.89	— „
O ₃	48	16.78	— „
Br	80	27.98	— „
	286	100.00	

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 248, 269.

Wiederholte Versuche zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Säure zeigten denselben stets bei 165° liegend an, wie ich das auch früher bei der damals irrtümlich als Bromdesoxypyranilpyroönsäure bezeichneten Substanz angab.

Die Herren Anschütz und Hensel fanden den Schmelzpunkt der Brenzwein-*p*-bromanilsäure bei 158—158.5° und erklären die Nichtübereinstimmung dieser Zahl mit der von mir gefundenen dadurch, dass sie behaupten, ich gäbe stets die Schmelzpunkte um einige Grade zu hoch an. Die letztere Behauptung, welche dazu dienen soll, das Vertrauen in die von mir gemachten Beobachtungen zu erschüttern, weise ich entschieden zurück. Das zu allen von mir ausgeführten Schmelzpunktbestimmungen benutzte Thermometer war ein Normalthermometer, welches durch Vergleich mit mehreren anderen Thermometern regulirt und für richtig erkannt war. Ich erkläre vielmehr die Verschiedenheit in den Schmelzpunkten dadurch, dass die Herren Anschütz und Hensel ihre Säure nicht genügend gereinigt haben.

Wird die Brenzwein-*p*-bromanilsäure in Gestalt ihres Natronsalzes in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumamalgam behandelt, so wird das Brom eliminirt und es entsteht eine Säure, welche ich früher als krystallwasserhaltige Desoxypyranilpyroönsäure ansah, während ich in der That unreine Brenzweinanilsäure in Händen hatte. Diese irrtümliche Auffassung rührte daher, dass die auf dem genannten Wege gewonnene Brenzweinanilsäure sehr hartnäckig Wasser zurückhält, obgleich sie in reinem Zustande wasserfrei krystallisirt. So fand ich auch jetzt wieder bei der durch mehrmaliges Auflösen in Natronlauge und Fällen mit Säure gereinigten Verbindung Zahlen, welche auf die früher angegebene Formel $C_{11}H_{11}NO_2 + 1\frac{1}{2} aq$ resp. $C_{11}H_{13}NO_3 + \frac{1}{2} aq$ stimmen:

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	61.11	61.42 pCt.
H ₁₄	14	6.48	6.92 »
N	14	6.48	— »
O _{3½}	56	25.93	— »
	216	100.00	

Erst durch häufiges Umkrystallisiren war die Säure, obgleich der Schmelzpunkt sich nicht mehr erhöhte, rein geworden und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit den für Brenzweinanilsäure berechneten übereinstimmen:

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	63.77	63.79 pCt.
H ₁₃	13	6.28	6.60 »
N	14	6.76	— »
O ₃	48	23.19	— »
	207	100.00	

4. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Citraconanil und Pyranilpyroïnlacton.

Die Darstellung des Additionsproductes von Phenylhydrazin und Citraconanil habe ich schon in einer früheren Abhandlung beschrieben. Wird Pyranilpyroïnlacton ganz in derselben Weise mit Phenylhydrazin behandelt, so entsteht eine halb feste gelbe Masse, welche sich äusserst schwer reinigen lässt und namentlich ihre gelbe Farbe, welche der Verbindung nicht eigen ist, nur sehr schwer verliert.

Man reinigt den Körper am besten durch häufiges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und Waschen der auskrystallisirten gelben Masse mit Alkohol. Die Verbindung wird so schliesslich in weissen kleinen Nadelchen erhalten, welche den Schmelzpunkt 158—159°, welcher früher für das sogenannte Phenylhydrazid der Pyranilpyroïn-säure angegeben wurde, zeigen. Auch durch die Analyse wurde die Identität des aus dem Pyranilpyroïnlacton gewonnenen Productes mit der aus Citraconanil erhaltenen Verbindung nachgewiesen:

	Theorie		Versuch
C ₁₇	204	69.15	68.95 pCt.
H ₁₇	17	5.76	6.02 »
N ₃	42	14.24	— »
O ₂	32	10.85	— »
	<u>295</u>	<u>100.00</u>	

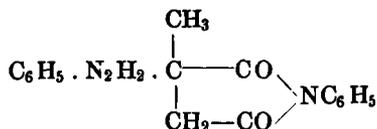
Kocht man den auf den beiden angegebenen Wegen erhaltenen Körper mit starker Natronlauge, so schmilzt er, scheinbar ohne sich zu verändern, und nach dem Abkühlen erhält man eine harte Masse, welche durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol oder Wasser in kleinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 183° gewonnen wird, die sich weder in Alkalien noch in Säuren lösen.

Die nähere Untersuchung dieser Verbindung steht noch aus, doch lässt sich schon jetzt mit ziemlicher Gewissheit behaupten, dass das erste Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf Citraconanil resp. auf Pyranilpyroïnlacton weder, wie ich früher annahm, das Phenylhydrazid der Pyranilpyroïn-säure noch die gleichzeitig durch Anilin und Phenylhydrazin in den Carboxylgruppen substituirte Mesacon-säure, also der Körper



ist, denn derartig constituirte Verbindungen müssten, sofern sie überhaupt von Natronlauge angegriffen werden, unter Abspaltung von Anilin oder Phenylhydrazin in Säuren übergehen.

Mehr Wahrscheinlichkeit hat die Formel eines Phenylhydrazidobrenzweinanils etwa von der Constitution



für sich, da in einer solchen Verbindung der Anilinrest sehr fest gebunden sein könnte, wie im Succinanil und im Brenzweinanil. Doch müsste auch hieraus bei energischer Einwirkung von Alkalien unter Aufnahme der Elemente des Wassers eine Anilsäure entstehen.

Da die Reaction zwischen Phenylhydrazin und Lactonen resp. Oxysäuren, wie Versuche, die ich gemeinsam mit Hrn. Kayser in Angriff genommen habe, zeigen, nicht zu den Phenylhydraziden der betreffenden Säuren, sondern zu sehr beständigen wahrscheinlich ringförmige Atomcomplexe enthaltenden Verbindungen führt, so will ich die Erörterung der Frage nach der Constitution der hier beschriebenen Substanz vom Schmelzpunkt 158—159° für eine spätere Zeit aufschieben.

426. Gustav Grossmann: Reduction von Amarin.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit (Liebig's Annalen 245, 285) hat Hr. H. Zaun-
schirm im hiesigen Laboratorium bei der Reduction des Amarins
mit Natrium eine eigenthümliche Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2$ erhalten,
welche beim Kochen mit verdünnten Säuren sich in Benzaldehyd und
eine neue Base $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$ verwandelt.

Hr. Prof. Otto Fischer beauftragte mich, diese merkwürdigen
Verhältnisse etwas genauer zu studiren.

Die beste Ausbeute fand ich bei folgendem Verfahren:

10 g Amarin werden mit 75 g absolutem Alkohol auf dem
Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Man trägt nun
während des Siedens nach und nach etwa $3\frac{1}{2}$ g Natrium in Scheiben
ein. Die dickgewordene Lösung wird nun nochmals mit 50 g Alkohol
versetzt und nun noch $1\frac{1}{2}$ g Natrium eingetragen. Ist letzteres gelöst,
so gießt man in 400 g Wasser. Es scheidet sich hierbei eine gelbe