

480. Richard Anschütz: Krystallographischer Nachweis der Gleichheit von Reissert's Pyranilpyroïnlacton und Citraconanil.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Reissert bestreitet immer noch, dass die beim Erhitzen von β -Anilidobrenzweinsäure entstehende, bei 98° schmelzende, von ihm als Pyranilpyroïnlacton bezeichnete Verbindung Citraconanil ist. Er sagt ¹⁾: »Abgesehen von den physikalischen Verschiedenheiten dieser beiden Verbindungen und der aus ihnen durch Wasseraddition entstehenden Säuren, welche durch die Arbeit des Hrn. Anschütz keineswegs widerlegt sind, habe ich die Nichtidentität derselben aus den verschiedenen Ergebnissen der Oxydation im einen und im anderen Fall geschlossen.« Diesen durch keine neuen Versuche gestützten Behauptungen von Hrn. Reissert stehen meine theils in Gemeinschaft mit den Herren Ferd. Hensel und Oswald Scharfenberg ausgeführten Untersuchungen ²⁾ gegenüber. Wir haben bewiesen, dass weder eine physikalische noch chemische Verschiedenheit von Pyranilpyroïnlacton und Citraconanil, Pyranilpyroïnsäure und Mesaconanilsäure statt hat, sowie dass das, was Hr. Reissert als Oxydationsproduct der Pyranilpyroïnsäure, also der Mesaconanilsäure, unter dem Namen Anilbernstensäure beschreibt, Oxanilsäure ist.

Ich hätte es unter diesen Umständen nicht nöthig gehabt, auf die obige Bemerkung des Hrn. Reissert ein Wort zu erwidern, allein mittlerweile ist es mir gelungen, das Citraconanil verschiedener Herkunft durch langsames Verdunsten seiner ätherischen Lösung in wohl ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Ich hielt es daher doch für zweckmässig, meine früheren Arbeiten über diesen Gegenstand durch die im Nachstehenden veröffentlichten Messungen zu ergänzen, welche letzteren mit mathematischer Sicherheit nachweisen, dass Hrn. Reissert's Pyranilpyroïnlacton identisch ist mit Citraconanil.

Hr. Prof. Dr. Hintze in Breslau hatte die Freundlichkeit, auf meinen Wunsch die krystallographische Untersuchung folgender drei bei 98° schmelzenden Präparate von Citraconanil:

- No. 1 erhalten durch Erhitzen von β -Anilidobrenzweinsäure
(Hrn. Reissert's Pyranilpyroïnlacton),
- No. 2 erhalten durch Erhitzen von Citraconsäure und Anilin,
- No. 3 erhalten durch Erhitzen von Pseudoitaconanilsäure,

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1620.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 115; 248, 269.

Diese Berichte XXI, 3252; XXII, 731; XXIII, 887.

unter seiner Leitung durch Hrn. Dr. E. JENSSEN ausführen zu lassen und theilte mir darüber Folgendes mit:

»Citraconanil. Am besten und vollständigsten messbar ist Präparat No. 1 Reissert's Pyranilpyroïn lacton aus β -Anilidobrenzweinsäure; an diesem wurden die zunächst folgenden Messungen vorgenommen:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.7575 : 1 : 1.8152.$$

$$\beta = 51^{\circ} 17'.$$

Beobachtete Formen:

$$m = (110) \infty P$$

$$a = (100) \infty P \infty$$

$$c = (001) 0 P$$

$$x = (\bar{1}01) + P \infty$$

$$y = (\bar{2}01) + 2 P \infty.$$

	Berechnet	Gemessen
$m : m (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$130^{\circ} 8'$	$130^{\circ} 12'$
$m : c (110) : (001)$	$74^{\circ} 42'$	$74^{\circ} 43'$
$c : x (00\bar{1}) : (10\bar{1})$	$39^{\circ} 38'$	$39^{\circ} 22'$
$c : y (00\bar{1}) : (20\bar{1})$	*	$80^{\circ} 15'$
$a : y (100) : (20\bar{1})$	*	$48^{\circ} 28'$
$y : m (20\bar{1}) : (110)$	*	$73^{\circ} 46'$
$m : x (10\bar{1}) : (110)$	$89^{\circ} 10'$	$88^{\circ} 56'$

Die honiggelben Krystalle sind nach der Symmetrieaxe gestreckt; $a(100)$ meist von geringer Ausdehnung.

Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, steht nahezu senkrecht auf $a(100)$. Eine natürliche Platte ergab für gelbes Licht:

$$2 Ha = 11^{\circ} 6'$$

$$2 E = 14^{\circ} 56'$$

Die Identität des Präparates No. 2 Citraconanil aus Citraconsäure und Anilin, sowie No. 3 Citraconanil aus Pseudoitaconanilsäure mit No. 1 Reissert's Pyranilpyroïn lacton aus β -Anilidobrenzweinsäure folgt aus den gleichen optischen Eigenschaften. Drei entsprechende Platten ergaben:

	No. 1	No. 2	No. 3
2 Ha	$11^{\circ} 6'$	$11^{\circ} 22'$	$11^{\circ} 35'$

Durch Messung liess sich die Gleichheit folgender Winkel nachweisen:

	No. 1	No. 2	No. 3
c : y (00 $\bar{1}$) : (20 $\bar{1}$)	80° 15'	80° 12'	80° 24'
y : a (20 $\bar{1}$) : (100)	48° 28'	48° 25'	48° 31'

Seitliche Endflächen, dem Prisma m (110) angehörig, waren an den Präparaten No. 2 und 3 nicht messbar, weil an allen vorliegenden Krystallen zerbrochen, doch wird die Identität der drei Präparate durch vorstehende Messungen über allen Zweifel erhoben.«

481. F. Foerster: Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Campher.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 28. Juli.)

Es kommen im Verkehr Substanzen vor, welche aus Nitrocellulose und Campher bestehen. Beide Körper sind in den so entstehenden horn- bis elfenbeinartigen Substanzen sehr innig vereinigt; es scheint, als ob mitunter verhältnissmässig feste chemische Verbindungen vorlägen. Die Lösung der Aufgabe, in solchen Körpern den Camphergehalt zu bestimmen, erschien um so erstrebenswerther, als meines Wissens bisher überhaupt keine Methode bekannt ist, den Campher quantitativ zu bestimmen.

Wenn man einen Körper der oben genannten Art mit Natronlauge zersetzt und dann das Ganze der Destillation unterwirft, so kann man den Campher leicht übertreiben. Das Destillat braucht man nur mit einer gemessenen Menge Benzol auszuschütteln und das Drehungsvermögen der so erhaltenen benzolischen Campherlösung zu bestimmen, um ohne Weiteres die vorhandene Camphermenge zu finden.

Danach war es zuerst erforderlich, das Drehungsvermögen des Camphers in benzolischer Lösung zu kennen. Landolt¹⁾ hat unter anderen Lösungsmitteln das Benzol daraufhin untersucht, in welcher Weise die vorhandene Menge desselben die Drehung des Camphers beeinflusse. Ich habe mich, dem Zwecke meiner Untersuchung gemäss, auf die Bestimmung der Abhängigkeit des Drehungsvermögens der benzolischen Lösung des Camphers von der Concentration beschränkt, also von der in 100 ccm der Lösung enthaltenen Gewichtsmenge¹⁾

¹⁾ Landolt, Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen, S. 80.