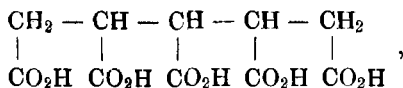


Verseifung des zunächst durch Condensation entstandenen Tetracarbonsäureesters auf seine Natriumverbindung Jodalkyle einwirken lässt. Auch die Darstellung höher carboxylierter Fettsäuren mit normaler Kohlenstoffkette, z. B. der einfachsten Pentacarbonsäure,



soll in ähnlicher Weise versucht werden.

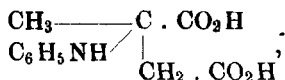
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 56. Arnold Reissert: Die Condensationsproducte der Anilidobrenzweinsäure.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCCX.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

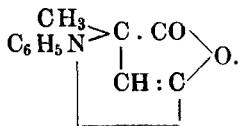
Im Jahre 1888 habe ich eine Reihe von Abhandlungen veröffentlicht<sup>1)</sup>, welche die Producte behandelten, die man erhält, wenn man die von Schiller-Wechsler<sup>2)</sup> zuerst dargestellte Anilidobrenzweinsäure,



im Oelbade bis zum Aufhören des Schäumens auf 170—180° erhitzt.

Es wurden hierbei hauptsächlich 2 Verbindungen erhalten, welchen die folgenden Benennungen und Formeln beigelegt wurden:

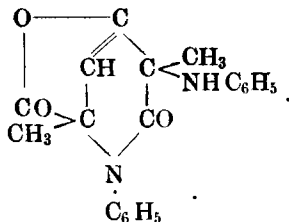
#### 1. Pyranilpyroïnlacton,



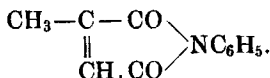
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1362, 1380, 1385; vergl. auch diese Berichte XXII, 2281.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1037,

2. *N*-Phenyl- $\alpha$ -keto- $\gamma$ -oxy- $\beta$ - $\alpha_1$ -dimethyl- $\beta$ -anilido- $\alpha_1$ -tetrahydropyridincarbonsäurelacton,



Herr Anschütz<sup>1)</sup> hat darauf die von mir aufgestellte Formel des Pyranilpyroönlactons angegriffen und behauptet, dasselbe sei nichts anderes als Citraconanil,



Hierdurch veranlasst, habe ich das Pyranilpyroönlacton nochmals dargestellt und nach sorgfältiger Reinigung mit dem aus Citraconsäure und Anilin dargestellten Citraconanil verglichen. Sowohl diese Substanzen, als namentlich die aus denselben durch Addition von 1 Mol. Wasser entstehenden Säuren, die Pyranilpyroönsäure und die Citracon-(Mesacon-)anilsäure, zeigten sehr wesentliche Abweichungen von einander und sprach ich daher die Ansicht aus, dieselben könnten nicht identisch sein<sup>2)</sup>.

Diese erneute Untersuchung hat Hrn. Anschütz veranlasst, selbst die Condensation der Anilidobrenzweinsäure vorzunehmen, um das hierbei entstehende Product mit synthetischem Citraconanil verglichen zu können<sup>3)</sup>. Hr. Anschütz hat hierbei allerdings Citraconanil aus Anilidobrenzweinsäure und zwar in fast quantitativer Ausbeute erhalten, und die Identität des auf diesem Wege gewonnenen Citraconanils mit dem synthetischen ist durch die von Hrn. Hintze vorgenommene krystallographische Vergleichung beider Substanzen ganz ausser Zweifel gesetzt worden<sup>4)</sup>.

Die angeführte Arbeit des Hrn. Anschütz wäre vollkommen beweisend für seine Ansicht gewesen, wenn er die Condensation der Anilidobrenzweinsäure, wie das in diesem Falle geboten war, in der von mir beschriebenen

1) Ann. Chem. Pharm. 246, 115; diese Berichte XXI, 3253, XXII, 731; Anschütz und Hensel, Ann. Chem. Pharm. 248, 219.

2) Diese Berichte XXII, 2281.

3) Diese Berichte XXIII, 887.

4) Diese Berichte XXIII, 2979.

Weise ausgeführt hätte. Das hat Hr. Anschütz jedoch nicht gethan, sondern er ist so verfahren, dass er die Anilidobrenzweinsäure der Destillation im Vacuum unterworfen hat.

Dass unter so veränderten Bedingungen die Condensation der Anilidobrenzweinsäure in ganz anderem Sinne verlaufen kann, braucht nicht erst bewiesen zu werden, dass sie aber hier in der That anders verläuft, geht schon daraus hervor, dass bei der Destillation der Anilidobrenzweinsäure im Vacuum nur Citraconanil entsteht, während beim Erhitzen derselben auf 170—180° mindestens die Hälfte des entstehenden Productes aus dem oben erwähnten zweiten Condensationsproduct besteht.

Ich konnte daher auch nach den letzterwähnten Publicationen des Hrn. Anschütz die Identität des Citraconanils mit dem Pyranilpyroïnacton keineswegs für bewiesen ansehen und dies hat mich veranlasst, die von mir früher beschriebene Reaction einer abermaligen Prüfung zu unterziehen, deren Ergebnisse im Folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Wird das Product, welches man erhält, wenn man Anilidobrenzweinsäure bis zum Aufhören des Schäumens im Oelbade auf 170 bis 180° erhitzt, mit Aether gewaschen, bis es rein weiss geworden ist, so besteht das Ungelöste aus dem fast reinen zweiten Condensationsproduct, welches nach 2—3 maliger Krystallisation aus Alkohol bei 135° schmilzt.

Die ätherische Lösung enthält noch beträchtliche Mengen desselben Körpers; man lässt den Aether verdunsten und behandelt den Rückstand mit Natronlauge in gelinder Wärme. Dann bleibt der grösste Theil des zweiten Condensationsproductes ungelöst zurück, während die früher als Pyranilpyroïnacton beschriebene Substanz in Lösung geht. Aus der Lösung in Natronlauge wird durch Säuren eine Substanz gefällt, welche selbst nach häufigem Umkrystallisiren aus Alkohol stets die der Pyranilpyroïnsäure zukommenden Eigenschaften, welche von denen der Mesaconanilsäure erheblich abweichen, beibehält.

Wesentlich anders gestaltet sich die Reinigung dieses Productes, wenn man dasselbe nach dem Abdunsten des Aethers direct mit Salzsäure kocht. Hierbei bleibt das zweite Condensationsproduct ungelöst und beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich reines Citraconanil vom Schmp. 97—98° aus, welches nach dem Auflösen in Natronlauge und Fällen mit Schwefelsäure Mesaconanilsäure liefert, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 173—174° schmilzt. Synthetische, aus Citraconsäure und Anilin dargestellte Mesaconanilsäure zeigte, gleichzeitig an demselben Thermometer erhitzt, genau denselben Schmelzpunkt. Auch die sonstigen Eigenschaften der so erhaltenen Säure

stimmen vollständig mit Mesaconanilsäure überein. Das Silbersalz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Ag	34.61	34.73 pCt.

Bei der Oxydation liefert die so erhaltene Mesaconanilsäure gleich der synthetischen nur Oxanilsäure.

Es ist damit erwiesen, dass die Pyranilpyroönsäure keine einheitliche Verbindung darstellt, sondern dass sie ein Gemenge von Mesaconanilsäure mit einer anderen Substanz ist. Die Abscheidung reiner Mesaconanilsäure aus diesem Gemenge lässt sich aber durch die früher angewandte Methode (Lösen in Natronlauge und Fällen mit Säuren) nicht erreichen.

Es trat nun die Aufgabe an mich heran, zu ermitteln, welches die Substanz ist, die, der Mesaconanilsäure beigemischt, dieser die Eigenschaften der sogenannten Pyranilpyroönsäure verleiht. A priori erschien es am wahrscheinlichsten, dass diese Substanz nichts anderes sei, als die aus dem zweiten Condensationsproduct der Anilidobrenzweinsäure vom Schmelzpunkt 135° durch Wasseraddition entstehende Säure, welche bei 150° schmilzt. Diese Säure ist zwar in Mineralsäuren löslich, sie müsste also beim Ausfällen der Pyranilpyroönsäure aus ihrer alkalischen Lösung gelöst bleiben, doch ist es immerhin denkbar, dass die voluminös ausfallende Mesaconanilsäure beträchtliche Mengen dieser Säure einschliesst und so vor der Wiederauflösung durch die überschüssig zugesetzte Mineralsäure schützt.

War diese Annahme richtig, so musste die erwähnte Säure vom Schmp. 150° bei der Oxydation diejenigen Producte liefern, welche die Pyranilpyroönsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben der Oxanilsäure, dem Oxydationsproduct der Mesaconanilsäure, liefert, nämlich die Anilbernsteinsäure resp.  $\beta$ -Anilpropionsäure.

Die Säure vom Schmelzpunkt 150°, deren Natronsalz sich bildet, wenn man das zweite Condensationsproduct der Anilidobrenzweinsäure in Natronlauge löst, wurde mit etwa der  $2\frac{1}{2}$  fachen Menge Kaliumpermanganat in 2 procentiger Lösung oxydirt. Nach dem Abfiltriren des Braunsteins und Ansäuern mit Schwefelsäure wurde die Oxydationsflüssigkeit mit Aether erschöpft, der Aether verdunstet, der Rückstand in verdünntem Alkohol gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und mit Baryumchlorid gefällt. Das so dargestellte Baryumsalz wurde abfiltrirt, mit Wasser übergossen, mit Salzsäure zersetzt und die Lösung wiederum mit Aether extrahirt. Die so gereinigte Säure wurde dann noch einmal aus Wasser umkrystallisirt, wobei sie in kleinen undeutlichen Kryställchen vom Schmp. 151—152° erhalten wurde. Synthetisch dargestellte und durch Krystallisation aus Benzol sorgfältig gereinigte Oxanilsäure schmolz gleichzeitig an demselben Thermometer erhitzt bei 149.0

Dieses Oxydationsproduct stellt noch keine einheitliche Substanz dar, es enthält ohne Zweifel beträchtliche Mengen von Oxanilsäure, daneben aber eine zweite Säure, die, wie der Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften vermuthen lassen, Anilbernteinsäure ist. Da die erhaltene Menge zu einer vollständigen Trennung der gewonnenen Säuren zu gering war, so wurde mit dem Gemenge direct eine Stickstoffbestimmung vorgenommen; dieselbe ergab:

	Berechnet für Oxanilsäure	Berechnet für Anilbernteinsäure	Gefunden
N	6.76	8.48	8.03 pCt.

Wird die wässrige Lösung des Säuregemenges mit Kupfersulfat versetzt, so entsteht ein schwach blaugrün gefärbtes, schwerlösliches Salz, dessen Kupfergehalt zwischen dem des primären anilbernteinsäuren und des oxanilsäuren Kupfers lag:

	Berechnet für (C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu	Berechnet für (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cu	Gefunden	
			I.	II.
Cu	13.34	16.36	15.23	14.98 pCt.

Die vom Baryumsalz abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit gab beim Eindampfen eine krystallinische Ausscheidung, welche, aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt, bei 112° schmolz und sich durch ihre Eigenschaften und die Analyse als Acetanilid charakterisirte:

	Theorie		Versuch
C <sub>8</sub>	96	71.11	70.96 pCt.
H <sub>9</sub>	9	6.67	6.70 »
N	14	10.37	— »
O	16	11.85	— »
	135	100.00	

Es ist also durch diese Versuche höchst wahrscheinlich gemacht, dass die im Früheren ausführlich beschriebene Anilbernteinsäure als Oxydationsproduct der Säure vom Schmp. 150° anzusehen ist.

Die gleichzeitig auftretende Oxanilsäure verdankt ihre Entstehung wohl einer weitergehenden Oxydation der Anilbernteinsäure.

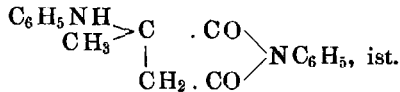
Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche haben also folgendes ergeben:

Pyranilpyroïn lacton ist ein Gemenge von Citraconanil mit dem zweiten Condensationsproduct der Anilidobrenzweinsäure, Pyranilpyroïnsäure ein Gemenge von Mesaconanilsäure mit der Säure vom Schmelzpunkt 150°. Die Namen Pyranilpyroïnsäure und Pyranilpyroïn lacton sind also aus der Literatur zu streichen.

Bis zu diesem Punkte hatte ich meine neuerlichen Versuche fertig gestellt, als mir die letzte Arbeit des Hrn. Anschütz<sup>1)</sup> »Ueber das

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 261, 138.

vermeintliche *N*-Phenyl- $\alpha$ -keto- $\gamma$ -oxy- $\beta$ - $\alpha_1$ -dimethyl- $\beta_1$ -tetrahydropyridincarbonsäurelacton $\leftarrow$  zugeing. In dieser Abhandlung weist Hr. Anschütz nach, dass die von mir mit der Formel  $C_{20}H_{18}N_2O_3$  belegte Verbindung, das zweite Condensationsproduct der Anilidobrenzweinsäure, in Wahrheit die Formel  $C_{17}H_{16}N_2O_2$  besitzt und Anilidobrenzweinanil,



Der erwähnte, von Hrn. Anschütz geführte Nachweis, den ich als vollkommen einwurfsfrei anerkennen muss, kam mir um so überraschender, als die von mir gefundenen Analysenzahlen nicht unwesentlich von denen abweichen, welche die Formel des Anilidobrenzweinanils verlangt. Ich habe daher zunächst das zweite Condensationsproduct der Anilidobrenzweinsäure nochmals der Analyse unterworfen und hierbei in der That andere Werthe als früher bekommen. Die jetzt gefundenen Zahlen stehen durchaus im Einklang mit der Formel des Anilidobrenzweinanils,  $C_{17}H_{16}N_2O_2$ .

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
$C_{17}$	204	72.86	72.56	—	»
$H_{16}$	16	5.71	5.95	—	»
$N_2$	28	10.00	—	10.44	»
$O_2$	32	11.43	—	—	»
	280	100.00			

Die früher von mir gefundenen unrichtigen Analysenzahlen waren es, die meine frühere Interpretation veranlasst haben, obgleich ich schon damals die nunmehr als richtig erkannte Auffassung natürlich auch in Erwägung gezogen habe. Bei der aus diesem Körper entstehenden, bei  $150^\circ$  schmelzenden Säure sind die Zahlen, welche von der Formel der Anilidobrenzweinanilsäure einerseits und der Säure von der Formel  $C_{20}H_{20}N_2O_4$  andererseits verlangt werden, bis auf den für Stickstoff geforderten Werth fast übereinstimmend.

Was nun jene Körper betrifft, welche durch Einwirkung von Brom bezw. von Phosphorpentachlorid auf die Verbindung vom Schmelzpunkt  $135^\circ$  entstehen, so will ich sogleich hervorheben, dass ihre zusammengezogenen Formeln durchaus unverändert bleiben, ihre Constitution aber etwas zu modificiren ist, wodurch auch ihre Benennung eine viel einfachere wird. Ich habe früher zur Erklärung der Entstehung dieser Substanzen eine sehr complicirt verlaufende Reaction annehmen müssen, eine Reaction, welche sich bei der neuen Auffassung lediglich als eine Substitution von Wasserstoff durch Halogen darstellt. Was die Stellung der Halogenatome betrifft, so

gebe ich dieselbe in der folgenden tabellarischen Zusammenstellung so, wie sie nach dem früher erwähnten Verhalten dieser Substanzen am wahrscheinlichsten ist, ohne jedoch behaupten zu wollen, dass dieselbe definitiv festgestellt sei.

Zusammengezo- gene Formel und Schmelzpunkt	Frühere Benennung	Jetzige Formel	Jetzige Benennung
C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br Schmp. 141 <sup>0</sup>	N-Phenyl- $\alpha$ - $\beta$ , -di- keto- $\beta$ -methyl- $\beta$ -anilido- $\alpha$ , -brom- pyrrolidin	$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} & & \\ & \diagdown & \\ & \text{C} \cdot \text{CO} & \\ &   & \\ \text{CH}_3 & & \\ &   & \\ & \text{Br} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} & \\ & & \diagup \\ & & \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Anilidobrom- brenzwein- anil
C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Br Schmp. 157 <sup>0</sup>	$\alpha$ - $\gamma$ -Dianilido- $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -brom- acetessigsäure	$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} & & \\ & \diagdown & \\ & \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} & \\ &   & \\ \text{CH}_3 & & \\ &   & \\ & \text{Br} \cdot \text{CH} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5 & \end{array}$	Anilidobrom- brenzwein- anilsäure
C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Schmp. 134 <sup>0</sup>	N-Phenyl- $\alpha$ - $\beta$ , -di- keto- $\beta$ -methyl- $\beta$ -anilido- $\alpha$ , - $\gamma$ -di- brompyrrolidin	$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} & & \\ & \diagdown & \\ & \text{C} \cdot \text{CO} & \\ &   & \\ \text{CH}_3 & & \\ &   & \\ & \text{Br}_2\text{C} \cdot \text{CO} & \\ & & \diagup \\ & & \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Anilidodi- brombrenz- weinanil
C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Schmp. 138 <sup>0</sup>	N-Phenyl- $\alpha$ - $\beta$ , -di- keto- $\beta$ -methyl- $\beta$ -anilido- $\alpha$ , - $\gamma$ -di- chlorpyrrolidin	$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} & & \\ & \diagdown & \\ & \text{C} \cdot \text{CO} & \\ &   & \\ \text{CH}_3 & & \\ &   & \\ & \text{Cl}_2\text{C} \cdot \text{CO} & \\ & & \diagup \\ & & \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Anilido- dichlorbrenz- weinanil
C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Schmp. 151 <sup>0</sup>	$\alpha$ - $\gamma$ -Dianilido- $\alpha$ -methyl- $\gamma$ - $\gamma$ -di- chloracetessigsäure	$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} & & \\ & \diagdown & \\ & \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} & \\ &   & \\ \text{CH}_3 & & \\ &   & \\ & \text{Cl}_2\text{C} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5 & \end{array}$	Anilido- dichlorbrenz- weinanil- säure

1) Welche der beiden Carboxylgruppen als solche vorhanden ist und welche den Anilinrest trägt, lässt sich natürlich a priori nicht entscheiden.

Nächste Sitzung: Montag, 9. Februar 1891, Abends 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Uhr,  
im Grossen Hörsale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.