

Zum Ueberfluss unterwarfen wir das Phenol noch der Oxydation mit Kaliumpermanganat und erhielten Kaliumisodiazotat:



welches in Form reinen Phenylazo- $\beta$ -Naphtols (Schmp. 131.5—132<sup>o</sup>) zur Abscheidung gebracht wurde.

Wir bemerken ausdrücklich, dass die Reindarstellung der übrigen, aus Phenylhydroxylamin und *p*-Nitrosophenol neben Paraoxyazoxybenzol entstehenden Substanzen nicht angestrebt wurde; unser Ziel war mit dem Nachweis des Letzteren erreicht.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

## 266. Fr. Fichter und Ernst Preiswerk: Ueber das Anilidocitraconanil und seine Abkömmlinge.

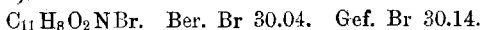
(Eingegangen am 26. April 1902.)

Die nachfolgende Untersuchung wurde veranlasst durch Beobachtungen, die J. Enzenauer<sup>1)</sup> bei dem Studium der Einwirkung aromatischer Basen auf die Dibrombrenzweinsäuren gemacht hat. Er hatte aus Citradibrombrenzweinsäure und *p*-Toluidin in wässriger Lösung einen Körper in kleiner Menge gewonnen, der durch seine leuchtend gelbe Farbe und grosse Krystallisationsfähigkeit zu weiteren Versuchen einlud: und es war ihm auch gelungen, eine bequemere Darstellungsmethode des fraglichen Körpers zu finden in der Einwirkung von *p*-Toluidin auf das Dibromadditionsproduct des Citraconsäure-*p*-tolils. Die Constitution des gelben Productes aber wurde noch nicht sicher ermittelt, und zur Aufklärung dieser Frage haben wir analoge Versuche mit Anilin durchgeführt.

Das zu diesem Zweck erforderliche Citradibrombrenzweinsäureanil gewinnt man aus Citraconanil durch Addition von Brom in Chloroform-Eisessig-Lösung. Das Product, das sich während der Operation zum Theil direct ausscheidet, krystallisirt aus Eisessig in dicken Tafeln vom Schmp. 126—127<sup>o</sup>.



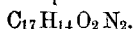
Die Einwirkung von Anilin auf Citradibrombrenzweinsäureanil erfolgt in zwei Phasen. Zuerst wird durch Anilin einfach Bromwasserstoff abgespalten unter Bildung von Bromcitraconanil: dieser Vorgang lässt sich am schönsten beobachten durch Reaction zwischen berechneten Mengen von Anilin und Citradibrombrenzweinsäureanil in ätherischer Lösung. Das erhaltene Bromcitraconanil besitzt den Schmp. 144.5—145.5<sup>o</sup> 2).



<sup>1)</sup> Diss. Basel 1900.

<sup>2)</sup> Michael, Am. chem. Journ. 9, 191 [1888].

Bei weiterer Einwirkung von Anilin auf das Bromcitraconanil wird dann das Bromatom ausgetauscht gegen den Rest des Anilins. Zu dem Endziel gelangt man direct durch Eintragen von geschmolzenem Citradibrombrenzweinsäureanil in überschüssiges Anilin und kurzes Kochen. Die Schmelze wird mit wässriger Salzsäure von Anilin und mit Aether von schmierigen Beimengungen befreit, und das Product aus Alkohol in prachtvoll glänzenden, leuchtend gelben Blättern vom Schmp. 157° krystallisirt. Nach seiner Entstehung ist der Körper zu bezeichnen als Anilidocitraconanil <sup>1)</sup>.



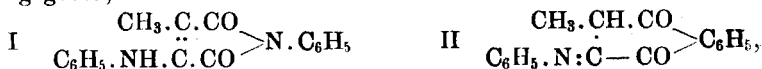
Ber. C 73.39, H 5.04, N 10.07.

Gef. » 73.46, 73.19, 73.49, » 5.18, 5.27, 5.27, » 10.24.

Die Substanz ist <sup>2)</sup> in Chloroform leicht, in kaltem Alkohol und in Benzol schwer, in Aether sehr schwer löslich.

Das Anilidocitraconanil hat schon zweimal in der Literatur kurze Erwähnung gefunden. W. Wislicenus erhielt den Körper aus Anilin und Methyloxalessigester <sup>2)</sup>, Anschütz und Meyerfeld gewannen ihn aus Chlorcitraconanil und Anilin, also auf einem dem unserigen ganz analogen Wege <sup>3)</sup>; doch haben die genannten Forscher das interessante Product nicht näher charakterisirt.

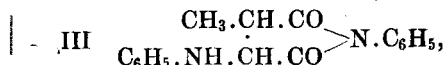
Von den zwei tautomeren Formeln I und II, die für das Anilidocitraconanil in Betracht kommen, möchten wir der zweiten den Vorzug geben,



da sich der Körper nicht acetyliren lässt, und da die chromophore Azomethingruppe <sup>4)</sup> am Besten zur Erklärung für die leuchtend gelbe Farbe dienen kann.

Der von Enzenauer mit Hülfe von *p*-Toluidin erhaltene Körper ist nunmehr als *p*-Toluidocitracon-*p*-tolil aufzufassen: über ihn soll später berichtet werden.

Die Reduction des Anilidocitraconanils mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung führt zu zwei isomeren  $\alpha$ -Anilidobrenzweinsäureanilen von der Formel III,



<sup>1)</sup> Die beiden Reactionsphasen lassen sich sehr hübsch bei der Mesadibrombrenzweinsäure zeigen. Mesadibrombrenzweinsäure giebt in wässriger Lösung mit Anilin auf dem Wasserbade nach Enzenauer's Beobachtungen — neben Brommethacrylsäure — Bromcitraconanil, und beim Erhitzen auf freier Flamme nach unseren Beobachtungen Anilidocitraconanil. §

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 3351 [1889]. <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 295, 60 [1897].

<sup>4)</sup> R. Möhlau, diese Berichte 31, 2250 [1898].

die beide verschieden sind von dem  $\beta$ -Anilidobrenzweinsäureanil von Anschütz<sup>1)</sup>. Das hochschmelzende  $\alpha$ -Anilidobrenzweinsäureanil krystallisirt aus Alkohol, in welchem es in der Kälte schwer löslich ist, in feinen, weissen Nadelchen vom Schmp. 186.5—187<sup>0</sup>.

$C_{17}H_{16}O_2N_2$ . Ber. C 72.86, H 5.72, N 10.00.

Gef. » 72.81, » 5.78, » 10.24.

Das niedrigschmelzende  $\alpha$ -Anilidobrenzweinsäureanil scheidet sich aus den eingeeengten Mutterlaugen des Vorigen in kurzen, dicken, zu halbkugeligen Aggregaten vereinigten Nadelchen vom Schmp. 134<sup>0</sup> langsam aus: die Menge dieses Productes ist gleich gross wie die des Vorgehenden.

$C_{17}H_{16}O_2N_2$ . Ber. C 72.86, H 5.72, N 10.00.

Gef. » 72.83, » 6.10, » 10.38.

Die Isomerie der beiden Anilidobrenzweinsäureanile wird bedingt durch die sterische Lagerung der Methylgruppe und des Anilinrestes, die sich einmal auf der gleichen, und das andere Mal auf verschiedenen Seiten der Ringebene befinden<sup>2)</sup>. Wir haben bisher nicht ermitteln können, welchem der Isomeren die *Cis*- und welchem die *Trans*-Formel zugelegt werden muss.

Die Verseifung des Anilidocitraconanils mit 50—60-procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade führt unter Entfärbung zunächst zu einem Körper, der in Folge seiner Löslichkeit in Natriumcarbonat-Lösung leicht von unverändertem Ausgangsmaterial getrennt werden kann: das Product wird durch Ansäuern aus der Sodalösung gefällt und aus Tetrachlorkohlenstoff in farblosen Nadeln vom Zersetzungspunkt 196<sup>0</sup> krystallisirt erhalten. Der Körper ist entstanden durch Ersatz der Anilidogruppe durch ein Sauerstoffatom und ist als Methyloxalessigsäureanil (IV oder V) zu bezeichnen.



$C_{11}H_9O_3N$ . Ber. C 65.03, H 4.43, N 6.90.

Gef. » 65.26,<sup>1)</sup> » 4.76, » 7.21.

Auch dieser Körper ist kurz schon von W. Wislicenus erwähnt worden<sup>3)</sup>. Das Methyloxalessigsäureanil ist selbst farblos, bildet aber intensiv gelbgefärbte Salze, die beim Lösen in Alkalihydroxyd oder Alkalicarbonat, ja selbst mit aufgeschlemmten Calciumcarbonat leicht entstehen. Das Silbersalz, aus der neutralen Ammoniumsalz-Lösung mit

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 261, 138 [1891].

<sup>2)</sup> Der hier beschriebene Fall dürfte die erste Beobachtung der *Cis-Trans*-Isomerie bezüglich der Ebene des Diketopyrrolidinringes darzustellen.

<sup>3)</sup> Er erhielt das Methyloxalessigsäureanil durch Condensation von Oxal-essigester mit Propionanilid, und fand seinen Zersetzungspunkt bei 191—192<sup>0</sup>.

Silbernitrat gefällt, bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver, das sich in heissem Wasser auflöst, aber bei längerem Kochen unter Silberab-scheidung zersetzt wird.

$C_{11}H_8O_5NAg$ . Ber. C 42.58, H 2.58, Ag 34.82.  
Gef. » 42.28, » 2.71, » 34.39.

Die stark sauren Eigenschaften des Methyloxalessigsäureanils er-innern an diejenigen der  $\alpha$ -Ketolactone <sup>1)</sup>.

Die Salze des Methyloxalessigsäureanils leiten sich von der Enol-form V. ab, deren Anion gelb gefärbt ist. Während das Methyloxal-essigsäureanil in der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung vollkommen farblos erscheint und dort offenbar in der Ketoform existirt, erhält man mit dissociirenden Lösungsmitteln, wie Wasser und Alkohol, gelbe Lösungen, welche die Enolform enthalten, was auch die dunkelbraunrothe Eisen-chloridreaction beweist <sup>2)</sup>. Wir haben hier also eine tautomere Substanz, bei welcher der Zustand der Enolisirung direct aus der Farbe der Lösung beurtheilt werden kann.

Als Keton lässt sich das Methyloxalessigsäureanil in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin in ein Phenylhydrazon überführen, das aus Alkohol in büscheligen Aggregaten glänzender, gelblicher, flacher Nadelchen vom Schmp. 183—184<sup>0</sup> krystallisirt.

$C_{17}H_{15}O_2N_3$ . Ber. C 69.62, H 5.13.  
Gef. » 69.29, » 5.33.

Das bewegliche Wasserstoffatom des Methyloxalessigsäureanils wird in Chloroformlösung sehr glatt durch Brom substituirt: das er-haltene Monobrommethyloxalessigsäureanil krystallisirt aus Tetrachlorkohlenstoff in schwach gelblichen, feinen, verwachsenen Nadelchen vom Schmp. 134<sup>0</sup>.

$C_{11}H_8O_5NBr$ . Ber. Br 28.37. Gef. Br 28.08.

Verwendet man zur Verseifung des Anilidocitraconanils eine 70—80-procentige Schwefelsäure und lässt die Einwirkung so lange andauern, bis unter Gasentwicklung alles in Lösung gegangen ist, so erhält man nun ein neues, stickstoffreies Product. Seine Ent-stehung erklärt sich dadurch, dass zunächst alle Anilinreste abge-spalten werden unter Bildung von Methyloxalessigsäure, die aber selbst unter Verlust von Kohlendioxyd Propionylameisensäure liefert: die Letztere endlich condensirt sich unter dem Einfluss der Schwefel-säure nach



<sup>1)</sup> W. Wislicenus, diese Berichte 25, 3448 [1892] und 26, 2144 [1893].

<sup>2)</sup> Zusatz von Wasserstoffionen, also z. B. von Salzsäure, macht unter Zurückdrängung der Dissociation die gelbe Farbe der wässrigen Lösung er-blassen, wie dies Marekwald bei der Pikrinsäure beobachtete, diese Berichte 33, 1128 [1900].

zu einer Ketolactonsäure, die wir als  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -methyl-caprolacton- $\gamma$ -carbonsäure bezeichnen und als ein Homologes der kürzlich von L. Wolff<sup>1)</sup> und von A. W. K. de Jong<sup>2)</sup> aus Brenztraubensäure erhaltenen  $\alpha$ -Ketovalerolactoncarbonsäure auffassen. Die Säure ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, schwerer in Benzol; sie scheidet sich aus Letzterem oder aus Chloroform-Petroläther in hübschen Krystallen vom Schmp. 128<sup>o</sup> aus. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

$C_8H_{10}O_5$ . Ber. C 51.61, H 5.38.

Gef. » 51.42, » 5.51.

Die  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -methylcaprolacton- $\gamma$ -carbonsäure entsteht natürlich aus dem Methyloxalessigester selbst durch Behandlung mit 70–80-procentiger Schwefelsäure, während mit 10-procentiger Schwefelsäure nach Arnold<sup>3)</sup> nur Propionylameisensäure erhalten wird.

Basel, April 1902, Universitätslaboratorium.

## 267. R. Stoermer und B. Kahlert: Ueber die Aufspaltung des Cumarons mittels alkoholischen Kalis.

(X. Mittheilung aus dem Cumarongebiet.)

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingeg. am 17. April 1902; mitgetheilt in der Sitzg. von Hrn. H. Simonis.)

Vor ungefähr einem Jahre<sup>4)</sup> haben wir über die verschiedenen Producte berichtet, die sich bei der Aufspaltung des Cumarons mittels alkoholischen Kalis bilden, und unter denen wir mit Sicherheit den *o*-Oxyphenyläthylalkohol und die *o*-Oxyphenylessigsäure nachweisen konnten. Die weitere Untersuchung, die unsere frühere Auffassung der Wirkung des alkoholischen Kalis bestätigte, hat uns die Aufklärung über einige der übrigen Producte der Zersetzung gebracht. Unter den natronlöslichen Verbindungen haben wir zunächst nunmehr das *o*-Aethylphenol aufgefunden und mit einiger Wahrscheinlichkeit die Bildung des *o*-Oxystyrols bezw. seines Polymerisationsproductes nachgewiesen. Unter den sodalöslichen Körpern fand sich, wie zu erwarten, Essigsäure, deren Entstehung aus Alkohol die nur in geringem Maasse vor sich gehende Bildung der *o*-Oxyphenylessigsäure erklärt, und unter den alkalionlöslichen Verbindungen das Hydrocumaron. Destillirt man die aus 45 g Cumaron nach der

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 317, 1 [1901].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 317, 121 [1901].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 246, 332 [1888].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 34, 1806 [1901].