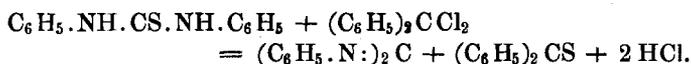


Thatsächlich wurde die Reaction, ausser beim Thiocarbanilid, noch beim Thioharnstoff, beim Thioacetamid und bei sämtlichen in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Xanthogenamiden in sehr schöner Weise beobachtet.

Die blaue Färbung wird höchstwahrscheinlich durch die Bildung des Thiobenzophenons, $C_6H_5.CS.C_6H_5$, bedingt. Führt man die Reaction mit Thiocarbanilid in etwas grösserem Maassstabe durch, so beobachtet man deutliche Salzsäureentwicklung. Der Vorgang vollzieht sich demnach wahrscheinlich gemäss der Gleichung:

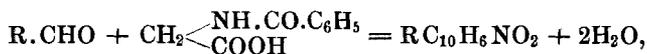


Moskau, Ende Mai 1902.

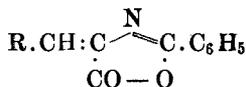
405. E. Erlenmeyer, jun.: Ueber Azlactone und die Ueberführung der Brenztraubensäure in Methylbrenztraubensäure.

(Eingegangen am 25. Juni 1902.)

In meiner Abhandlung über α -Amidosäuren¹⁾ habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass den Condensationsproducten aus Aldehyden und Hippursäure, welche sich entsprechend der Gleichung:

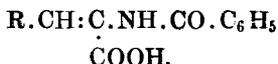


bilden, die folgende Constitution zukommt:



Frühere Untersuchungen hatten ergeben, dass diese Condensationsproducte zum Unterschied von den Anhydriden alkylirter α -Amidosäuren monomolekular sind²⁾ und dieser Unterschied wird sofort verständlich, wenn man der obigen Formel entsprechend annimmt, dass sich die Carbonyl-Gruppe des Benzamidesters bei der Reaction be-theiligt.

Wie ferner früher gezeigt, entstehen diese Anhydride in secundärer Reaction aus den primär gebildeten Säuren der Formel:

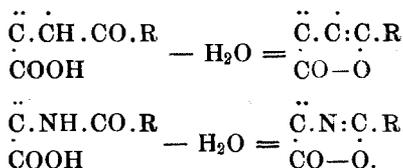


Unter Zugrundelegung obiger Formel wird die Anhydridbildung dieser Säuren analog der Anhydridbildung der γ -Ketonsäuren, welche

¹⁾ Diese Berichte 33, 2036 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. 275, 1 [1893].

bekanntlich zu $\beta\gamma$ - resp., wie Thiele¹⁾ neuerdings gezeigt hat, zu $\alpha\beta$ -ungesättigten Lactonen führt.

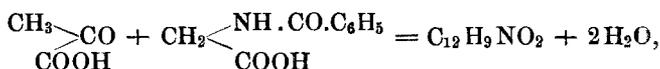


Die Bildung von $\alpha\beta$ -ungesättigten Anhydriden ist im vorliegenden Falle nicht möglich, da das α -Kohlenstoffatom keine disponiblen Wasserstoffatome mehr enthält. Dieser Analogie entsprechend möchte ich die Condensationsproducte aus Hippursäure als $\beta\gamma$ -ungesättigte β -Azlactone bezeichnen.

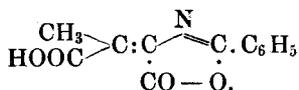
Bei der folgenden Untersuchung habe ich eine Beobachtung gemacht, welche sehr zu Gunsten der angenommenen Lactonnatur dieser Condensationsproducte spricht.

In Gemeinschaft mit Hrn. Arbenz habe ich die früher bereits von Hoffmann²⁾ beschriebene Condensation von Brenztraubensäure und Hippursäure einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Entsprechend der Mittheilung von Hoffmann bildet sich dabei nach der Gleichung



ein Condensationsproduct, dem man nach dem Gesagten die folgende Constitution zuschreiben darf:

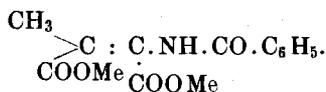


Zur Darstellung des Productes verfahren wir abweichend von Hoffmann, indem wir ein Gemisch von Hippursäure, Brenztraubensäure und geschmolzenem, essigsaurem Natrium mit 3 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad so lange erhitzen, bis eine herausgenommene Probe keine Reaction mehr auf Brenztraubensäure gab. Das Reactionsproduct stellt nach dem Erkalten einen hellgelben Krystallkuchen dar. Derselbe wurde mit Wasser behandelt und abgeseugt. Eine Probe des Rückstandes, nach der Angabe Hoffmann's durch Krystallisation aus Ligroin gereinigt, ergab den verlangten Schmp. 157^o.

¹⁾ Ann. d. Chem. 319, 144 [1901].

²⁾ Diese Berichte 19, 2554 [1886].

Eine bei weitem bessere Reinigungsmethode aber ist die folgende. Wie bereits Hoffmann gezeigt hat, geht das Product sehr leicht über in die Salze der zweibasischen Säure:

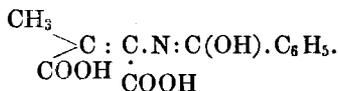


Zersetzt man die Salze durch Mineralsäuren, so erhält man das ursprüngliche Condensationsproduct zurück.

Wie wir nun fanden, bildet sich obiges Salz bereits beim Erwärmen mit Soda. Wir lösten deshalb zur Reinigung das gelbe Rohproduct in Soda und entfärbten die Lösung mit Thierkohle.

Setzt man nun in der Kälte zur Lösung Salzsäure, so findet keine Abscheidung statt. Erwärmt man aber die angesäuerte Lösung, so scheidet sich oft ganz plötzlich ein dicker Krystallbrei des ursprünglichen Condensationsproductes aus. Dieses Verhalten ist vollkommen analog dem Verhalten der γ -Hydroxysäuren bei ihrer Ueberführung in die Lactone durch Erhitzen mit Salzsäure.

Die zuerst in Freiheit gesetzte Säure, welcher vielleicht die Formel



zukommt, ist offenbar löslich in Wasser und erst mit der Bildung der Azlactoncarbonsäure beginnt die Abscheidung.

Wie Hoffmann, so konnten auch wir nicht die freie Säure fassen; dagegen stellten wir das Baryumsalz dar und fanden in Analyse und Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung mit den Angaben von Hoffmann.

Bei Annahme der für das Condensationsproduct gegebenen Constitution durfte man nun erwarten, durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien dasselbe in Benzamid und Methyloxalessigsäure zu zerlegen. Die Methyloxalessigsäure zersetzt sich aber, wie W. Wislicenus und Arnold¹⁾ gefunden haben, leicht weiter in Kohlensäure und Methylbrenztraubensäure.

Zur Zersetzung der Azlactoncarbonsäure wandten wir Salzsäure an.

Nach mehrstündigem Erhitzen am Rückflusskühler war das Product zersetzt. Die aus der erkalteten Lösung abgeschiedene Substanz erwies sich als reine Benzoësäure. Das Filtrat ergab auf Zusatz von Phenylhydrazin einen reichlichen Niederschlag, der nach der Reinigung vollständige Uebereinstimmung zeigte mit dem von W. Wisli-

¹⁾ Ann. d. Chem., 246, 329 [1888].

