

in den Apparat ein. Bis zu diesem Augenblick ist die Verbindung zwischen dem Kühlrohr *c* und dem Kolben *d* noch nicht hergestellt und die Oeffnung des seitlichen Ansatzrohres des Kolbens mit einem kleinen Kork verschlossen. Wenn nun der ganze Apparat inclusive Kühlrohr mit Kohlensäure angefüllt ist, stellt man die Verbindung mit *d* her und zieht langsam *f* hinunter, worauf man eine der bereit gehaltenen, mit Kohlensäure gefüllten und geöffneten Röhren *e* zuerst in *f* und, während letztere wieder über *a* geschoben wird, in der Röhre *a* hinaufschiebt. Nach kurzer Zeit verlangsamt man den Kohlensäurestrom und destillirt nun das Zinkmethyl in die Röhre *e*. Hat man genug darin, so unterbricht man die Destillation und leitet wieder mehr Kohlensäure zu. Sind die letzten Tropfen von *c* abgelaufen, so zieht man *f* mit *e* herab, stöpselt *e* zu und führt, wie vorher beschrieben, eine neue Röhre ein, worauf die Operation wieder von vorn beginnt. Die Röhre *e* kann nun zugeschmolzen werden, und da über der Flüssigkeit noch eine Schicht Kohlensäure lagert, ist auch während dieser Operation der Abschluss von der Luft ein vollkommener.

In der chemischen Fabrik von Dr. Theodor Schuchardt zu Görlitz habe ich diesen Apparat sehr oft angewendet und für den angegebenen Zweck vorzüglich befunden.

Rostock, den 11. November 1887.

635. Arnold Reissert: Condensationsproducte aus
 β -Anilidosäuren.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCLXXXI; vorgetragen in der Sitzung vom 14. November vom Verfasser.]

β -Anilidoacrylsäure.

Die Bibrombernsteinsäure tritt, wie in einer Mittheilung von F. Tiemann und mir¹⁾ bereits vor längerer Zeit constatirt wurde, in siedender wässriger Lösung leicht mit Anilin in Reaction unter Bildung zweier Verbindungen von der empirischen Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O_3$ (Schmelzpunkt 175°) resp. $C_{16}H_{12}N_2O_2$ (Schmelzpunkt 231°). Kurze Zeit nach der erwähnten Veröffentlichung theilte Hr. A. Michael²⁾

¹⁾ Diese Berichte XIX, 626.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1377.

mit, dass er durch Einwirkung von Anilin auf Brommaleinsäure zwei Substanzen erhalten habe, welche in ihrer Zusammensetzung und ihren physikalischen Eigenschaften mit den von mir dargestellten Körpern genau übereinstimmten. Hr. Michael sprach diese Verbindungen als Anilidomaleinsäureanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H < \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ CONHC_6H_5 \end{matrix}$ und Anilidomaleinsäureanil, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C \cdot CO \quad || \quad NC_6H_5$ an. $CH \cdot CO$

In dem darauf folgenden Hefte dieser Berichte¹⁾ habe ich darauf hingewiesen, dass die Ansicht des Hrn. Michael in Beziehung auf die Constitution der genannten Verbindungen in der That viel Wahrscheinlichkeit für sich habe und weitere Versuche über dieselben in Aussicht gestellt. Nachdem diese Arbeiten jetzt einen gewissen Abschluss erreicht haben, theile ich die Ergebnisse in Kürze mit.

Wenn man das bei der Einwirkung von Anilin auf Bibrombersteinsäure entstehende Gemenge von Anilidomaleinsäureanilid und Anilidomaleinsäureanil mit Kalilauge gelinde erwärmt, so findet reichliche Bildung von Anilin statt. Wird das Anilin durch Ausschütteln mit Aether der Lösung entzogen und die letztere dann mit Säure genau neutralisiert, so fällt eine gelbliche, sandig-kristallinische Masse aus, während gleichzeitig starke Kohlensäureentwicklung stattfindet. Das Reactionsproduct ist ein Gemenge der erwarteten Anilidomaleinsäure mit einer um eine Carboxylgruppe ärmeren Säure. Da es nicht gelang, die Kohlensäureabspaltung vollständig zu vermeiden und eine Trennung des entstehenden Säuregemisches gleichfalls nicht erzielt werden konnte, so wurde das ursprüngliche Gemenge der Anilide mit Kalilauge einige Zeit im Sieden erhalten, befuß vollständiger Ueberführung der primär gebildeten Anilidomaleinsäure in die erwähnte Monocarbonsäure. Diese wurde dann wieder in der erwähnten Weise in Freiheit gesetzt. Als beste Reinigungsmethode der so gewonnenen Säure erwies sich die Ueberführung in ihr Natronsalz. Die auf Zusatz von Essigsäure ausfallende Masse wurde in absolutem Alkohol gelöst und zu der filtrirten, heissen Lösung die berechnete Menge Natron in verdünnter wässriger Lösung zugesetzt.

Beim Erkalten krystallisierte alsdann das Natronsalz der neuen Säure in seideglänzenden weissen Blättchen aus, welche abgesaugt und in Wasser gelöst wurden. Aus der Lösung fiel auf Zusatz von Essigsäure die freie Säure als rein weisse, sandige Krystallmasse aus. Beim Trocknen derselben konnte trotz der grössten Vorsicht eine geringe Zersetzung unter Gelbfärbung nicht vermieden werden, jedoch lieferte die Analyse Zahlen, welche mit den für die erwartete Anilido-

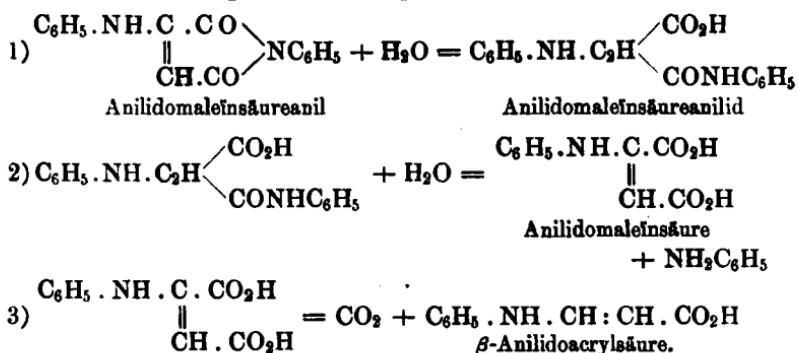
¹⁾ Diese Berichte XIX, 1644.

acrylsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_2 \cdot CO_2H$, berechneten genügend übereinstimmen.

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C ₉	108	66.26	65.52	66.10	— pCt.
H ₉	9	5.52	5.65	5.56	— >
N	14	8.59	—	—	8.99 >
O ₂	32	19.63	—	—	— >
	163	100.00.			

Die Anilidoacrylsäure, welche, wie ihre weiter unten beschriebene Umwandlung zeigt, als β -Anilidoacrylsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$, aufzufassen ist, schmilzt bei 194° ¹⁾ unter vorheriger Braunkärbung und theilweiser Zersetzung. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Aether und ist fast unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin und Chloroform; auch in verdünnten Säuren löst sie sich in der Kälte nicht auf.

Die Bildung der β -Anilidoacrylsäure aus Anilidomaleinsäureanil lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes der β -Anilidoacrylsäure gibt mit Metallsalzlösungen die folgenden Reaktionen:

Calciumchlorid erzeugt einen weissen, flockigen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Niederschlag.

Baryumchlorid gibt ein in Wasser schwerlösliches, krystallinisches Salz.

Ferrosulfat fällt grauweisse Flocken.

¹⁾ In meiner früheren Mittheilung hatte ich 1920 als Schmelzpunkt der Säure angegeben. Wahrscheinlich hatte ich nicht ganz reine Substanz in Händen, doch ist eine ganz genaue Bestimmung des Schmelzpunktes der Säure wegen ihrer Zersetzung bei der Schmelztemperatur überhaupt nicht ausführbar.

Ferrichlorid giebt einen schlammigen braunen Niederschlag, der sich bei längerem Stehen wieder auflöst.

Kupfersulfat liefert das Kupfersalz $(C_9H_8NO_2)_2Cu$ als grünen, sehr voluminösen, unlöslichen Niederschlag.

	Theorie	Versuch
Cu	16.37	16.49 pCt.

Quecksilberchlorid erzeugt weisse, schwerlösliche Krystalle.

Silbernitrat lässt das Silbersalz als weissen, voluminösen, unlöslichen Niederschlag entstehen, welcher langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Silber erleidet.

Bleinitrat giebt gleichfalls ein schwerlösliches, voluminöses Salz.

Das Natronsalz hat im lufttrocknen Zustande die Zusammensetzung $C_9H_8NO_2Na + 2\frac{1}{2}$ aq. Seine Darstellung ist bereits oben beschrieben worden. Die Analyse ergab:

	Theorie	Versuch
H_2O	19.56	19.13 pCt.
$Na^1)$	12.43	12.61 »

Der Aethyläther der Anilidoacrylsäure wurde erhalten durch Einleiten von trocknen Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure. Es wird hierbei nicht wie bei den α -Anilidosäuren von Tiemann und Stephan²⁾ und den von mir untersuchten α -Phenylhydrazidosäuren³⁾ das salzaure Salz des Aethers abgeschieden, sondern die Lösung enthält den freien Aether, welcher durch Eindampfen und Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurde. Die Analyse ergab folgende mit der Formel $C_6H_5NH \cdot CH:CH \cdot CO_2C_2H_5$ übereinstimmende Zahlen:

	Theorie	Versuch
C_{11}	132	69.11
H_{13}	13	6.81
N	14	7.33
O_2	32	16.75
	191	100.00.

Der Aether schmilzt bei 143 — 144°.

Die β -Anilidoacrylsäure löst sich, wie schon erwähnt, in verdünnten Säuren in der Kälte nicht auf, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen geht sie jedoch bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher beim Erwärmen in Lösung. Wenn man die entstandene rothe

¹⁾ In dem bei 100° entwässerten Salz.

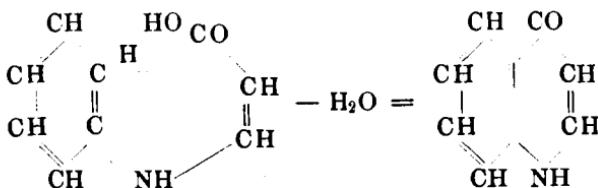
²⁾ Diese Berichte XV, 2034.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1451.

Lösung in Wasser giesst, so scheiden sich braune Flocken aus, welche eine neue, aus der β -Anilidoacrylsäure durch Wasserentziehung entstandene Substanz darstellen. Derselbe Körper bildet sich, wenn die Anilidoacrylsäure kurze Zeit über ihren Schmelzpunkt, d. h. auf ca. 200° erhitzt wird. Die Masse schäumt stark auf und erstarrt nach Beendigung der Reaction leicht zu einem braun gefärbten Kuchen, welcher in fast allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Aceton schwer löslich ist. Durch häufiges Lösen in Aceton, Fällen mit Wasser und darauf folgendes Umkristallisiren aus absolutem Alkohol erhält man den Körper in goldgelben Blättchen, welche bei 235° schmelzen. Obgleich die gelbe Farbe der Substanz nicht eigen ist, so gelingt es doch durch Umkristallisiren selbst unter Zusatz von Thierkohle nicht, dieselbe zu entfernen, und nur bei der trocknen Destillation wurde eine kleine Menge der Substanz in farblosen Nadelchen erhalten, deren Schmelzpunkt jedoch mit der gelben Substanz übereinstimmte. Die Analyse der gereinigten Verbindung lieferte folgende auf die Formel C₉H₇NO stimmende Zahlen:

Theorie			Versuch	
	I.	II.		
C ₉	108	74.48	74.37	— pCt.
H ₇	7	4.83	5.19	— »
N	14	9.65	—	10.07 »
O	16	11.04	—	— »
	145	100.00.		

Die Substanz entwickelt beim Erhitzen einen charakteristischen, angenehm aromatischen Geruch; sie ist indifferenter Natur und löst sich, wie schon erwähnt, sehr schwer in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. In chemischer Beziehung ist sie sehr wenig reactionsfähig; sie ist ferner fast ganz unlöslich in Säuren und Alkalien. Durch Kochen mit Kalilauge wird keine Spur von Anilin entwickelt, eine Wanderung des Anilinrestes von dem β -Kohlenstoffatom an die Carboxylgruppe erscheint somit ausgeschlossen. Die Wasserabspaltung lässt sich mithin nur durch ein Eingreifen der Carboxylgruppe in den Benzolkern erklären, und zwar ist es die Orthostelle in Beziehung zum Amidrest, mit welcher das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe in Bindung tritt. Die Reaction lässt sich in folgender Weise schematisch darstellen:



Das obige Schema entspricht einem γ -Ketodihydrochinolin¹⁾.

Dass der Körper in der That der Chinolinreihe angehört, wurde dadurch bewiesen, dass er bei der Destillation über erhitzen Zinkstaub im Kohlensäurestrom in Chinolin übergeht. Die letztgenannte Base wurde an ihrem Geruch, ihren Reactionen, sowie namentlich an dem charakteristischen, bei 225° schmelzenden Platinchloriddoppelsalz mit Sicherheit erkannt.

Die nähere Beschreibung des γ -Ketodihydrochinolins, welches ich auch auf einem anderen Wege gewonnen habe, wird in einer späteren Publication erfolgen.

636. Arnold Reissert: Zur Kenntniss der α -Phenylhydrazidopropionsäuren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium, No. DCLXXXII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. November vom Verfasser.)

Eine α -Phenylhydrazidopropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, erhielten

Fischer und Jourdan²⁾ durch Reduction der von ihnen dargestellten Phenylhydrazinbrenztraubensäure, eine zweite von dieser verschiedene Säure gleicher Zusammensetzung gewann ich³⁾ durch successive Einwirkung von Blausäure und Phenylhydrazin auf Acetaldehyd und Verseifung des entstandenen Nitrils.

Im letzten Hefte dieser »Berichte« beschreiben nun die HH. Japp und Klingemann⁴⁾ die Darstellung einer dritten α -Phenylhydrazidopropionsäure, welche durch Reduction der Benzol- α -azopropionsäure entsteht.

Der von mir erhaltenen Säure (vom Schmelzpunkt 182°) kommt unzweifelhaft die Constitution $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zu, wie aus ihrer Spaltung in α -Anilidopropionsäure und Ammoniak bei der Reduction

¹⁾ Vergl. Baeyer, Nomenclatur ketonartiger Substanzen, diese Berichte XIX, 160.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2241.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1451.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 2942.