

194. E. A. Kehrer: Zur Kenntniss der Phenacyllävulin-[Phenheptandion-(4.7)-]säure-(1) und über eine neue Carbonsäure $C_{13}H_{13}O_2N$ der Pyrrolgruppe.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie, Kgl. Technische Hochschule, Stuttgart.]

(Eingegangen am 15. April 1901.)

In Gemeinschaft mit P. Igler¹⁾ habe ich vor einiger Zeit ein einfaches Verfahren zur Darstellung einbasischer γ -, genauer 4.7-Diketonsäuren angegeben. Dasselbe besteht darin, dass man gewisse Ketone mit Furfurol in alkalischer Lösung condensirt und den Furan-kern der so entstehenden ungesättigten Ketone nach W. Marckwald²⁾ öffnet.

Wir erhielten auf diese Weise aus Furalaceton³⁾, $C_4H_5O.CH:CH.CO.CH_3$ die Acetonyllävulin-[Octandion-(4.7)-]säure-(1) und aus dem Furalacetophenon⁴⁾, $C_4H_3O.CH:CH.CO.C_6H_5$, die Phenacyllävulinsäure, $C_6H_5.CO.(CH_3)_2.CO.(CH_3)_2.CO OH$.

Wegen Mangel an Material konnten wir zur Begründung der von uns angenommenen Constitutionsformeln damals nur die Knorr-sche Reaction⁵⁾ auf γ -Diketone heranziehen.

Inzwischen hat Hr. stud. A. Saager auf meine Veranlassung einige weitere Versuche mit der leichter darstellbaren Phenacyllävulinsäure ausgeführt.

Man kann, ohne die Ausbeute zu beeinträchtigen, bequem 60 g Furalacetophenon, Sdp. 195 — 197° (22 mm Druck) auf ein Mal verarbeiten.

Die Mischung des Ketons mit 220 ccm Alkohol und 55 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.165) wird nach 5-stündigem Sieden am Rückflusskühler von Alkohol befreit und der Rückstand mit etwa $1/2$ L eines Gemisches von Salzsäure und Wasser (1:2 Vol.) von Neuem $2\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht.

Nach dem Aserführen der in Lösung gegangenen Säure dient die Mutterlauge zu weiteren Kochungen von etwa 2-stündiger Dauer. Vor der vierten Kochung setzt man der Flüssigkeit noch 60 ccm der erwähnten Salzsäuremischung zu und verwendet von der sechsten Kochung⁶⁾

¹⁾ Diese Berichte 32, 1176 [1899]; Verhandlungen deutscher Naturforscher und Aerzte, Düsseldorf 1898, 2. Theil, 1. Hälfte, S. 98.

²⁾ Diese Berichte 20, 2811 [1887]; 21, 1398 [1888].

³⁾ Ann. d. Chem. 228, 144 [1884]. ⁴⁾ Diese Berichte 29, 2248 [1896].

⁵⁾ Diese Berichte 19, 46 [1886].

⁶⁾ Acht Kochungen genügen; das Abdampfen oder Ausschütteln der Laugen lohnt sich nicht. Der während des Kochens in geringer Menge entstehende, mit Wasserdampf flüchtige, in Aether lösliche, ölige, bald erstarrende, intensiv riechende Körper ist noch nicht näher untersucht.

an abwechselnd immer nur die Hälfte der Mutterlauge. Durch mehrmaliges Umkristallisiren aus siedendem Wasser bringt man die Säure auf den Schmp. 115—116°.

Die Ausbeute beträgt etwa 33 g lufttrockner Säure.

Den früheren Angaben¹⁾ über die Löslichkeit der Säure ist hinzuzufügen, dass sie sich in kaltem Chloroform nicht sehr leicht löst.

Das Kaliumsalz, nach dem Eintrocknen der Lösung über Schwefelsäure mit warmem Aether ausgewaschen, war wasserfrei.

0.3576 g Sbst. bei 105° getrocknet: 0.1123 g K₂SO₄. — 0.2517 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.0798 g K₂SO₄.

C₁₃H₁₃KO₄. Ber. K 14.38. Gef. K 14.10, 14.24.

Natriumsalz. Die aus der wässrigen Lösung krystallisirenden langen, feinen, rosettenartig vereinigten Nadeln werden durch vorsichtiges Waschen mit Alkohol weiss und schmelzen sehr leicht zu einer braunen Flüssigkeit.

0.3380 g Sbst. (bei 105—108° getrocknet): 0.0925 g Na₂SO₄.

C₁₃H₁₃NaO₄. Ber. Na 9.00 Gef. Na 8.87.

Calciumsalz. An die sich erst bildenden Rosetten schiessen sehr kleine Krystalle an, sodass halbkugelförmige, kalksinterähnliche Gebilde entstehen; aus concentrirteren Lösungen meist parallel gruppirte Nadelbüschel.

0.3981 g lufttrockner Sbst. verloren zwischen 100—120° 0.0135 g H₂O und hinterliessen gegläut 0.0431 g CaO.

(C₁₃H₁₃O₄)₂Ca + H₂O. Ber. H₂O 3.44, Ca 7.63.

Gef. » 3.39, » 7.73.

Oberhalb 135° beginnt das Salz, sich zu zersetzen.

Silbersalz, aus dem Natriumsalz durch Fällung erhalten: äusserst voluminöser, weisser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag; das in heissem Wasser sehr schwer lösliche Salz krystallisiert in korallenförmig verzweigten Krystallaggregaten.

0.1781 g Sbst. bei 100—110° getrocknet: 0.0554 g Ag. — 0.4887 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.1526 g Ag.

C₁₃H₁₃AgO₄. Ber. Ag 31.65. Gef. Ag 31.11, 31.55.

Zinksalz, rechteckige Tafeln, bei langsamer Ausscheidung auch 6-seitige Blättchen und Rhombe; fühlt sich fettig an und löst sich, weil schwer benetzbar, nicht schnell auf.

0.3746 g Sbst. (bei 100—104° getrocknet): 0.0230 g H₂O, 0.0532 g ZnO.

(C₁₃H₁₃O₄)₂Zn + 2H₂O. Ber. H₂O 6.35, Zn 11.52.

Gef. » 6.14, » 11.41.

Die Versuche zur Darstellung des Methyl- und Aethyl-Esters der Säure C₁₃H₁₄O₄ führten bis jetzt nur zu nicht krystallisirenden, zähflüssigen Producten von zu hohem Kohlenstoff- und zu niedrigem

¹⁾ Diese Berichte 32, 1179 [1899].

Wasserstoff-Gehalt. Als Verseifungsproducte der rohen Ester wurde mit Kalilauge ein zu einem harzigen Körper erstarrendes Oel und eine in goldglänzenden Täfelchen krystallisirende, mit weissem, stark kratzendem Rauch verbrennende Verbindung abgeschieden.

Vermuthlich entsteht aus Letzterer der ganz einheitlich ausschende, gelbe, saure Körper, der sich beim Schmelzen des Natriumsalzes der Säure $C_{13}H_{14}O_4$ bildet und dadurch ausgezeichnet ist, dass seine ätherische Lösung im durchfallenden Lichte roth, im auffallenden Lichte braun, mit stark blauer Fluorescenz, erscheint.

Mit Phenylhydrazin wurden zur Analyse geeignete Körper bis jetzt nicht gewonnen, doch gelang die Darstellung eines Dioxims.

Ans der Lösung des Natriumsalzes und salzaurem Hydroxylamin (das $1\frac{1}{2}$ -Fache der berechneten Menge) fiel nach 48-ständigem Stehen beim Ansäuern ein ölicher Körper, der nach dem Ausschütteln mit Aether schon im Scheidetrichter in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln auskrystallisierte. Dieses Product und die aus der Mutterlauge gewonnenen Fractionen zeigten, durch wiederholtes Auskochen und Waschen von einer gelben klebrigen Masse befreit, den Schmelzpunkt von fast 144° ; höher erhitzt, zersetzt sich der Körper unter Gasentwickelung bald.

0.2376 g Sbst.: 0.5122 g CO_2 , 0.1300 g H_2O . — 0.2072 g Sbst.: 18.9 ccm N (19° , 738.3 mm [corr.]).

$C_{13}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 59.03, H 6.11, N 10.63.
Gef. • 58.79, • 6.13, • 10.41.

Löslichkeit: Wasser: kalt schwer, heiss leichter; (aus der heiss bereiteten Lösung krystallisiert das Dioxim auch bei längerem Stehen nicht wieder aus).

Alkohol: ebenso. — Aether: schwer. — Chloroform: leicht. Fehling'sche Lösung wird in der Wärme sofort reducirt. Ein anderes, schon in der Kälte kräftig reducirendes Product fiel bei Anwendung von 1 Mol. salzaurem Hydroxylamin auf 1 Mol. der Ketonsäure sofort in ganz feinen, goldglitzernden Oeltröpfchen aus, die sich zu einer in Wasser ziemlich leicht löslichen Masse vereinigten; beim Umkrystallisiren verwandelten sich die erschienenen ölichen Tröpfchen in schön weisse Flocken, Schmp. 70—90°.

Der gefundene Stickstoffgehalt von 4.07 pCt. deutet auf das Hydroxylaminsalz der Säure $C_{13}H_{14}O_4$ oder ein Monoxim (5.25 resp. 5.66 pCt. N).

Weitere Versuche sollen über die Configuration der beschriebenen Körper und über die Existenz von Stereoisomeren Aufschluss geben.

Die Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung lieferte hauptsächlich Benzoesäure, ferner Kohlensäure und Oxalsäure. Bernsteinsäure fand sich nur in sehr geringer Menge,

wohl deshalb, weil diese Säure unter den obwaltenden Umständen zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydiert wird.

Säure $C_{13}H_{13}O_2N$.

β -(5- oder α_1 -Phenylpyrrol-) propionsäure.

Die Umwandlung der Phenacyllävulinsäure in die entsprechende Pyrrol-Säure kann durch 3—3½-stündiges Erhitzen mit Ammoniumacetat (2 Th.) und Eisessig (5 Th.) am Rückflusskühler bewirkt werden. Das Product lässt sich aber nur schwer von einem violett gefärbten Nebenproduct befreien; ein, mit Ausschluss von Eisessig, nur mit Ammoniumacetat dargestelltes Product war fast weiss¹⁾). Durch Umkristallisiren aus warmem Chloroform oder Aether erhält man ganz farblose sechseitige Blättchen vom Schmp. 140—141° (uncorr.).

0.2728 g Sbst.: 0.7246 g CO_2 , 0.1493 g H_2O . — 0.2513 g Sbst.: 0.6614 g CO_2 , 0.1374 g H_2O . — 0.2757 g Sbst.: 0.7317 g CO_2 , 0.1487 g H_2O . — 0.3703 g Sbst.: 20.25 g ccm. N (17.5°, 728.7 mm [corr.]).

$C_{13}H_{13}O_2N$. Ber. C 72.50, H 6.10, N 6.53²⁾.
Gef. » 72.44, 71.78, 72.88, » 6.14, 6.13, 6.05, » 6.20.

Löslichkeit: Wasser kalt: fast unlöslich, heiß: nicht sehr schwer löslich, bildet daraus charakteristische, dendritische Krystallaggregate³⁾. — Aether, Aceton, Essigester: sehr leicht. — Alkohol: leicht. — Schwefelkohlenstoff, Benzol, kalt: so gut wie unlöslich, Benzol heiß: löslich. — Schwer flüchtiger Petroleumäther heiß: ziemlich schwer, bildet daraus sehr feine gekrümmte Nadeln.

¹⁾ Reine farblose Säure färbt sich beim Umkristallisiren dunkler, ebenso die Mutterlaugen. Die Bildung der gefärbten Substanz, welche offenbar den bei der Darstellung anderer Pyrrolkörper beobachteten gefärbten Substanzen entspricht, wird durch die Anwesenheit von Säuren begünstigt. Dieses Nebenproduct erheilt den Mutterlaugen der Pyrrolsäure eine starke Fluoreszenz; die Flüssigkeit erscheint im durchfallenden Lichte rot, im auffallenden blauviolett bei sehr grosser Verdünnung schön blau. Eine im auffallenden Licht satt dunkelblaue, ammonikalische Lösung lässt beim Verdünnen die blaue Farbe deutlicher hervortreten; bei starker Verdünnung zeigt sich wieder der blauviolette Ton der verdünnten sauren Lösungen. Auch der vom Rohproduct bei der Darstellung abdestillirte Eisessig färbte sich nach einigen Tagen blau, später rothviolett.

²⁾ Die zur Stickstoffbestimmung benutzte Säure, die sich beim Aufbewahren etwas gefärbt hatte, entwickelte bei der Verbrennung schön violette Dämpfe; beim Erhitzen im Reagensrohr zeigte sich diese Erscheinung nicht. Die Substanz stiess nach dem Schmelzen dicke, weisse, herb-süsslich riechende Dämpfe aus.

³⁾ In heißem Wasser löst sich die Säure mit schwachem, aber charakteristischem Geruch, ohne, wie die ursprüngliche Ketonsäure, auf dem Boden des Gefäßes zu schmelzen.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der die trockne Säure verstäubt; sie reizt hierdurch zum Niesen.

Concentrirtte Schwefelsäure färbt die neue Säure schön roth; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus der schliesslich farblosen Flüssigkeit ein weisser Körper ab.

Isatin und concentrirte Schwefelsäure geben eine schliesslich schmutziggrüne Mischung; verdünnte Schwefelsäure oder Eisessig¹⁾ mit Isatin: keine Farbenreaction.

Wässrige Benzochinonlösung²⁾: violette Färbung, der Farbstoff geht in Aether über; bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure in der Wärme: braune Ausscheidung.

Silbersalz. Das voluminöse, nicht besonders lichtempfindliche, schwer lösliche Salz, hat einen leichten Stich in's Gelbliche. Es schmilzt schon unterhalb 100° und bildet eine schön bläulichgrün schillernde Haut; bei höherer Temperatur entwickeln sich süßliche, stark zum Husten reizende Dämpfe, und es erscheint ein zartröthliches Sublimat.

0.2057 g Sbst. (bei 95° getrocknet): 0.0687 g Ag. — 0.3966 g Sbst. (bei 90—95° getrocknet): 0.1305 g Ag.

$C_{13}H_{12}AgO_2N$. Ber. Ag 33.51. Gef. Ag 33.40, 32.90.

Calciumsalz. Sehr schwer in heissem Wasser lösliche, wasserfreie Blättchen.

0.3000 g Sbst.: 0.0305 g CaO.

$(C_{13}H_{12}O_2N)_2Ca$. Ber. Ca 8.54. Gef. Ca 8.38.

Nach L. Knorr und P. Rabe³⁾ entstehen bei der Synthese von Pyrrolen aus 1.4-Diketonen unter bestimmten Umständen als Zwischenprodukte Aminoketone; ich beabsichtige, die Reaction nach dieser Richtung mit den verschiedenen, von mir dargestellten 1.4-Diketonsäuren zu studiren, und möchte hier noch eine vor dem Erscheinen der citirten Abhandlung gemachte Beobachtung über das Verhalten der Säure $C_{13}H_{14}O_4$ gegen wässriges Ammoniak erwähnen.

Aus der genau neutralisierten Lösung schieden sich nach dem Einengen zu Rosetten vereinigte, kurze, weisse Nadeln ab; die Mutterlauge war blutroth gefärbt. Als nach längerer Zeit eine Ammoniakbestimmung ausgeführt wurde, erwies sich das entstandene Natriumsalz als sehr schwer löslich in der überschüssigen Lauge; beim Erkalten der Letzteren schieden sich sehr lange, dünne, in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Nadeln ab; aus ihrer Lösung fiel beim Ansäuern die oben beschriebene Pyrrolesäure aus. Die Umwandlung der Keton- in die Pyrrol-Säure war also auch hier schon zum Theil (etwa zu $1/3$) erfolgt.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2974 [1883]; 17, 142 [1884].

²⁾ Dasselbst S. 1034. ³⁾ Diese Berichte 33, 8301 [1900].

Ueber eine neue, bei ca. 166° schmelzende zweibasische Säure der Pyrrol-Reihe $C_{10}H_{13}O_4N$, aus Dekandion(4.7)-disäure (Dilävulin-säure) hoffe ich, bald Näheres mittheilen zu können, ebenso über die der Oktandion-(4.7)-säure (1) entsprechende Pyrrolsäure. Die Umwandlung der γ -Ketonsäuren in Furan- und Thiophen-Derivate soll ebenfalls in Angriff genommen werden.

Herrn stud. A. Saager danke ich für seine eifrige Mitwirkung bei dieser Arbeit bestens.

Stuttgart, April 1901.

195. E. Börnstein: Ueber die Oxydation des Anilins¹⁾.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Verfassers.)

(Eingegangen am 22. April 1901.)

Von der Zeit seiner Entdeckung an bis heute hat das Anilin sich immer wieder als brauchbares Material für Versuche mit oxydirenden Agentien erwiesen. Dieselben lassen sich ihren Ergebnissen nach — wenn man von der Fuchainschmelze absieht, deren Erfolg nur auf der Anwesenheit verunreinigender homologer Basen beruht — alle von dem gemeinsamen Gesichtspunkte aus betrachten, dass die wasserstoffentziehende, resp. sauerstoffzuführende Wirkung der Reagentien sich an der freien Amido-Gruppe geltend macht. Auf diese Weise entstehen Azo-, Azoxy-, Nitroso-, Nitro-Benzol, Phenylhydroxylamin, Amidophenol, schliesslich Chinon; nur der Vorgang bei der Anilinschwarzbildung ist noch unaufgeklärt.

Einen anderen Weg, der früher schon bei der Oxydation des *p*-Toluidins beobachtet worden ist (vergl. die folgende Abhandlung), schlägt die Reaction ein, die von den Superoxyden des Bleis und Mangans auf neutrale wässrige Anilinsalzlösungen ausgeübt wird. Denn hierbei erstreckt sich die oxydirende Wirkung unter Schonung der Amidogruppe auf zwei andere, in der 1:4-Stellung zu einander befindliche Wasserstoffatome des Phenylrestes, indem sie hier den chinonartigen Charakter des Moleküls hervorruft. Zwar gelingt es nicht, das so als primär entstanden zu denkende Amidochinon selbst zu isoliren, vielmehr bildet sich durch Condensation desselben im Zustande der Entstehung mit noch zwei Molekülen unveränderten Anilins das vorher noch nicht bekannte Amidodiphenylchinon-diimid, $NH_2.C_6H_3(NC_6H_5)_2$.

¹⁾ Die Hauptergebnisse dieser Arbeit wurden schon auf der Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte zu Düsseldorf 1898 mitgetheilt: vergl. Verhandlungen II, 1, pag. 110.