Ueber Reissert's Pyranilpyroönsäure, Pyranilpyroönlacton und Anilbernsteinsäure;

von *Richard Anschütz*.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 5. Mai 1888.)

Vor kurzem hat Reissert, vielleicht mit veranlaßt durch die von mir in Gemeinschaft mit Herrn Reuter mitgetheilte lactamartige Formulirung der „Gottlieb-Michael'schen Itaconanilsäure“ *), Ansichten über die Constitution der von ihm als Pyranilpyroönsäure und Pyranilpyroönlacton bezeichneten Substanzen ausgesprochen **), die im Widerspruch stehen mit meiner Ansicht über die Constitution dieser Verbindungen. Ich halte es daher für geboten meine Anschauungsweise ebenfalls darzulegen, umsomehr, als Reissert in der Einleitung der ersten der drei citirten Abhandlungen bemerkt, dafs er seine Versuche über die Constitution der Pyranilpyroönsäure und des Pyranilpyroönlactons zum Abschlufs gebracht habe.

Auf die von Reissert ausführlich mitgetheilte Geschichte der beiden Substanzen komme ich nur insoweit zurück, als zum Verständnifs meiner nachfolgenden Ausführungen unbedingt nöthig ist.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Pyranilpyroönlactons bedient sich Reissert der aus Citrabrombrenzweinsäure dargestellten (β -)Citraanilidobrenzweinsäure, die beim Erhitzen auf 180° unter Wasserverlust theilweise in Pyranilpyroönlacton übergeht. Auf die Identität dieses Pyranilpyroönlactons, früher als Pyranilpyroönsäureanhydrid bezeichnet, mit

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 958.

) Daselbst **21, 1362, 1380, 1385.

Citraconanil hat Michael schon vor mehr als Jahresfrist *) hingewiesen, sowie darauf aufmerksam gemacht, daß die daraus durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge dargestellte Pyranilpyroönsäure wohl identisch sei mit Gottlieb's Citraconanilsäure. Reissert hat sich neuerdings durch vergleichende Versuche davon überzeugt, daß die Vermuthung von Michael in Betreff der Identität der Pyranilpyroönsäure mit Gottlieb's Citraconanilsäure und des Pyranilpyroönlactons mit Citraconanil richtig ist, aber er verwirft die alten Formeln für diese Verbindungen zu Gunsten der folgenden Ausdrücke :

Bevor ich nun dem Gedankengang Reissert nachgehe, möchte ich einige Thatsachen zusammenstellen, die mit diesem Gedankengang nicht vereinbar sind. Vermischt man die Lösungen äquimolecularer Mengen Anilin und Citraconsäureanhydrid in trockenem Aether oder Chloroform unter Abkühlung miteinander, so fällt quantitativ eine Anilsäure aus, die identisch ist mit der aus Citraconanil mittelst Natronlauge oder Barytwasser gewonnenen Anilsäure. Da nun diese Anilsäure nicht nur beim Verseifen mit Salzsäure, sondern auch mit Kalilauge Mesaconsäure liefert, so betrachte ich sie als *Mesaconanilsäure*, während Gottlieb und Michael dieselbe als Citraconanilsäure bezeichnet haben. Beim Erhitzen der Mesaconanilsäure auf 170° geht sie unter Abspaltung von Wasser

*) Americ. chem. J. 9, 187.

glatt in Citraconanil über. Die Bildung der Mesaconanilsäure erfolgt nach der Gleichung :

Diese Deutung der Einwirkung von Anilin auf Citraconsäureanhydrid in der Kälte steht im Einklang mit den zahlreichen, seit einiger Zeit im hiesigen chemischen Institut beobachteten Bildungsweisen von Anilsäuren aus den Anhydriden zweibasischer Säuren und aromatischen primären Basen. Welche der beiden Formeln I. und II. der Mesaconanilsäure zukommt, vermochte ich seither nicht zu entscheiden; ich werde weiter unten zeigen, daß sie nach einer Beobachtung Reissert's sehr wahrscheinlich nach der Formel I. zusammengesetzt ist.

Ich wende mich nun zur Entwicklung von Reissert's Beweisführung. Reissert geht davon aus, daß das Pyranilpyroïn lacton (Citraconanil) sich bei dem Erhitzen von β -Anilidobrenzweinsäure auf 180° bildet, also die Anilidogruppe in diesem Lacton sehr wahrscheinlich mit dem Kohlenstoffatom in Bindung stehe, mit welchem sie in der β -Anilidobrenzweinsäure verbunden ist. Bewiesen werde diese Ansicht durch die Oxydation der Pyranilpyroïnsäure (Mesaconanilsäure) mit Kaliumpermanganat zu Anilbernsteinsäure, über deren Constitution Reissert Folgendes bemerkt : „Daß der Anilinrest in der Anilbernsteinsäure thatsächlich nicht an eine der beiden aus der Anilidobrenzweinsäure stammenden Carboxylgruppen, sondern an eines der beiden anderen Kohlenstoffatome gebunden ist, geht mit Sicherheit daraus hervor, daß die Anilbernsteinsäure zwei freie Carboxylgruppen enthält.“ Demgemäß giebt Reissert der Anilbernsteinsäure folgende Formel :

Die Abspaltung von Wasser aus der

bei der Bildung der Pyranilpyroinsäure resp. ihrem Lacton stellt sich Reissert unter dieser Voraussetzung in der Art vor, wie es die nachfolgenden Formeln ohne Weiteres veranschaulichen :

Die Bildung des Pyranilpyroïn lactons (Citraconanils) beim Erhitzen von Citraconsäure und Anilin erklärt Reissert dadurch, daß sich zunächst intermediär β -Anilidobrenzweinsäure bilde, durch Addition von Anilin an Citraconsäure :

„Die Anilidobrenzweinsäure zerfällt alsdann, wie oben beschrieben, in Pyranilpyroinsäure (Mesaconanilsäure) resp. deren Lacton (Citraconanil) und in Wasser.“

Diese Reissert'sche Erklärung der Mesaconanilsäure- resp. Citraconanilbildung beim Erhitzen von Citraconsäure und Anilin widerspricht einer Thatsache, an die ich oben erinnert habe, ich meine die Entstehung der Mesaconanilsäure beim Vermischen der abgekühlten Lösungen von Citraconsäureanhydrid und Anilin in trockenem Aether oder Chloroform. Aller-

dings ist bei diesem Versuch die Möglichkeit nicht aufser Acht zu lassen, die im Hinblick auf das Verhalten von Maleïnsäureanhydrid zu Anilin nicht eben wahrscheinlich ist, dafs sich das Anilin unter Lösung der doppelten Kohlenstoffbindung an das Citraconsäureanhydrid zu addiren vermöge :

Wenn aber in der That die Einwirkung des Anilins auf Citraconsäureanhydrid so verlief, dann müfste das entstandene β -Anilidobrenzweinsäureanhydrid beim Behandeln mit Wasser in die zweibasische β -Anilidobrenzweinsäure übergehen. Allein Wasser verändert das Reactionsproduct von Citraconsäureanhydrid und Anilin nicht, dasselbe ist sicher kein β -Anilidobrenzweinsäureanhydrid, sondern identisch mit der einbasischen Mesaconanilsäure (Pyranilpyroïnsäure), die man aus Citraconanil (Pyranilpyroïnlacton) durch Natronlauge oder Barytwasser erhält. Die Annahme, das Anhydrid der β -Anilidobrenzweinsäure verwandle sich in statu nascendi in die isomere Pyranilpyroïnsäure (Mesaconanilsäure) hiefse, wie das nachfolgende Schema zeigt, einen ohne alle Analogie in der organischen Chemie dastehenden Reactionsverlauf befürworten :

Wenn also die Bildung der Mesaconanilsäure (Pyranilpyroïnsäure) aus Anilin und Citraconsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur, unter Zugrundlegung der Formel :

nur die Wahl läfst zwischen den Formeln :

so muß Reissert's Begründung der Pyranilpyroönsäure- (Mesaconanilsäure-)formel eine schwache Stelle aufweisen.

Reissert stützt sich, wie ich oben angeführt habe, bei der Ableitung der Constitution der Pyranilpyroönsäure (Mesaconanilsäure) ausschliesslich auf die Oxydation derselben zu einer Verbindung, die Reissert als :

betrachtet. Fragen wir uns daher, ob man sich nicht eine andere Ansicht über die Constitution der s. g. Anilbernsteinsäure bilden kann, die mit den Eigenschaften dieser Säure, sowie mit einer der beiden Mesaconanilsäureformeln I und II besser im Einklang steht als Reissert's Ansicht.

Ueber die Eigenschaften der Anilbernsteinsäure theilt Reissert Folgendes mit : „Die Anilbernsteinsäure bildet zwei Reihen von Salzen. Versetzt man die neutrale Lösung des Natronsalzes mit Metallsalzlösungen, so entstehen die secundären Salze von der Formel :

während die wässrige Lösung der freien Säure die primären Salze von der allgemeinen Formel :

entstehen läßt. Woraus hervorgeht, daß das Metall an die dem Anilinrest entferntere Carboxylgruppe tritt“, u. s. w. Die wichtigste Reaction der Anilbernsteinsäure ist der leicht eintretende, glatte Zerfall in Oxanilsäure und Essigsäure beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung, den sich Reissert folgendermaßen vorstellt :

Gerade diese Reaction der vermeintlichen Anilbernsteinsäure erinnert in kaum mißzuverstehender Weise an die Spaltung des Oxalylessigäthers mit Alkalien und Barythydrat in Oxalsäure und Essigsäure. In der That weist alles darauf hin, dafs Reissert's Anilbernsteinsäure nichts anderes ist als

die Zerlegung durch kochendes Wasser erfolgt dann nach der Gleichung :

Dafs die Oxanilessigsäure zwei Reihen von Salzen bilden kann, mit einem und mit zwei Atomen eines einwerthigen Metalls, liegt auf der Hand.

Die interessante Umwandlung der Mesaconanilsäure durch Oxydation in Oxanilessigsäure spricht für die Formel I der oben als möglich hingestellten Ausdrücke der ersteren Säure :

Die von mir vertheidigten Constitutionsformeln der Mesaconanilsäure (Pyranilpyroïnsäure) und des Citraconanils (Pyranilpyroïnlactons) erhalten indessen noch durch eine andere Beobachtung Reissert's eine willkommene Bestätigung.

Reissert hat nämlich seine Pyranilpyroïnsäure (Mesaconanilsäure) mit Zinkstaub in Eisessig zu Dihydropyranilpyroïnsäure (Dihydromesaconanilsäure) reducirt und daraus durch Erhitzen das Dihydropyranilpyroïn-lacton (Dihydrocitraconanil) bereitet. Das Anil und die Anilsäure der gewöhnlichen Brenzweinsäure sind bekannt und ich stelle deren Schmelzpunkte, sowie diejenigen der Dihydropyranilpyroïnsäure und des Dihydropyranilpyroïn-lactons untereinander :

Brenzweinanilsäure . . .	Schmelzpunkt	147°
Dihydropyranilpyroönsäure .	„	143°
Brenzweinsäureanil . . .	„	104°
Dihydropyranilpyroönlacton .	„	103°.

Die Uebereinstimmung der beiden letzteren Zahlen ist Reissert aufgefallen, er bemerkt darüber Folgendes : „Der Schmelzpunkt des Dihydropyranilpyroönlactons (Dihydrocitraconanils) stimmt überein mit demjenigen des damit isomeren Brenzweinsäureanils, welches sich bei 104° verflüssigt, doch ist die Identität dieser Verbindungen durch die sonstigen Eigenschaften des Dihydropyranilpyroönlactons, sowie durch seine Bildungsweise ausgeschlossen.“

Ogleich ich trotz dieses Ausspruches an der Identität von Dihydropyranilpyroönlacton und Brenzweinsäureanil, sowie Dihydropyranilpyroönsäure und Brenzweinanilsäure nicht mehr zweifelte, stellte ich zum Vergleich die Brenzweinanilsäure dar :

1) durch Vermischen äquimolecularer Mengen Brenzweinsäureanhydrid und Anilin gelöst in trockenem Chloroform;

2) durch Reduction von Mесаconanilsäure (Pyranilpyroönsäure), aus Citraconanil mit Barytwasser bereitet, mit Natriumamalgam;

3) durch Reduction von Mесаconanilsäure, aus Citraconsäureanhydrid und Anilin bereitet, mit Natriumamalgam.

Die drei Präparate schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Wasser übereinstimmend bei 143°, die daraus gewonnenen Anile übereinstimmend bei 103°. Das Verhalten der wässerigen Lösungen der drei Säuren gegen Bromwasser war genau das gleiche. Beim Kochen mit überschüssiger concentrirter Salzsäure spalteten sich die drei Brenzweinanilsäuren verschiedener Herkunft glatt in Brenzweinsäure und salzsaures Anilin.

Ich habe mich im Vorstehenden darauf beschränkt, über diejenigen Versuche Reissert's meine Ansicht auszusprechen,

die ich theils unabhängig von Reissert ebenfalls angestellt hatte, theils seit dem Erscheinen von Reissert's Abhandlung wiederholen konnte. So nahe es liegt auch einen großen Theil der anderen, in den citirten Arbeiten Reissert's enthaltenen Beobachtungen auf Grund meiner obigen Darlegungen anders zu deuten, so habe ich davon doch vorläufig Abstand genommen, weil ich erst die Thatsachen, um die es sich handelt, aus eigner Anschauung kennen lernen möchte.

Zum Schlusse dürfte es nicht unzweckmäfsig sein, die verschiedenartige Auffassung der besprochenen Substanzen in übersichtlicher Weise zusammenzustellen. Ich denke die Entscheidung zwischen den beiden Reihen wird bei ruhiger Erwägung des „Für“ und „Wider“ keine Schwierigkeit mehr bieten :

Reissert :	Anschütz :
Pyranilpyroïnsäure $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{NC}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}(\text{OH}) \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}-\text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ Mesaconanilsäure
Pyranilpyroïn lacton $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \\ \text{C} \text{---} \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}-\text{CO} \\ \qquad \qquad \diagup \\ \text{CH}-\text{CO} \qquad \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$ Citraconanil
Anilbernsteinsäure $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$ Oxanilelessigsäure
Dihydropyranilpyroïnsäure $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{NC}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CHOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$ Brenzweinanilsäure
Dihydropyranilpyroïn lacton $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{NC}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH} \text{---} \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CO} \\ \qquad \qquad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CO} \qquad \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$ Brenzweinsäureanil.