

und verändert sich in dem Mafse, als durch Zerreiben das Wasser zur Einwirkung gebracht wird, in der Art, dafs ein Theil — wohl als saures Salz — in Lösung geht, während der gröfsere Theil in Form einer weifsen flockigen Masse ungelöst bleibt.

Ich beabsichtige diese Säure in gröfserer Menge darstellen und zur eingehenderen Untersuchung bringen zu lassen, da ihre Entstehung immerhin ein mehr als gewöhnliches Interesse bietet, auch wenn sie offenbar nicht auf einer einfachen Zersetzung des Brenzweinsäureanhydrides beruht.

Bei den, der vorstehenden Erörterung zu Grunde liegenden, z. Thl. recht zeitraubenden Versuchen hatte ich mich der eifrigen und erfolgreichen Unterstützung des Herrn Dr. Herb. Herfeldt zu erfreuen, dem ich dafür meinen wärmsten Dank ausspreche!

Zur Condensation der Anilbrenztraubensäure ;

von Dr. *Carl Böttinger*.

Die Umwandlung der Anilbrenztraubensäure in Aniluvitonsäure läfst sich wohl am einfachsten durch Behandeln der ersteren mit concentrirter Schwefelsäure erreichen. Gleichzeitig entsteht aber ein in Alkalien ganz unlöslicher Körper in allerdings nur sehr kleiner Menge von der empirischen Zusammensetzung $C_{17}H_{16}N_2O$, der identisch ist mit der von Lazarus *) bei der Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure in höherer Temperatur erhaltenen Substanz und das

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1884. **17**, 996.

zweite Glied in der von Oscar Döbner *) gemäß dem Schema :



erhaltenen Körperreihe darstellt.

Döbner hat offenbar meinen in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. abgedruckten Aufsatz übersehen, sonst hätte er die Zusammengehörigkeit der von Lazarus entdeckten Stoffe und seiner Verbindungen beachten müssen. Die Kohlenstoffbestimmungen haben allerdings sowohl bei Lazarus, als auch bei der einen von mir mitgetheilten Controllanalyse **) zu niedrige Werthe gegeben, weil der analysirte Körper jedenfalls noch nicht ganz rein war, an der Identität des im Nachfolgenden beschriebenen Stoffs mit dem Lazarus'schen Derivat kann gleichwohl nicht gezweifelt werden.

Je 5 g gepulverte Anilbrenztraubensäure wurden unter Abkühlen mit je 7 cbcm concentrirter Schwefelsäure übergossen; insgesamt 15 g der ersteren verbraucht. Die Schwefelsäure färbt sich dunkelroth. Geringe Sauerstoffabsorption findet statt. Die Auflösung der Anilbrenztraubensäure erfolgt jedoch nur allmählich, weil sie sich zusammenballt und dann von der Schwefelsäure nicht benetzt wird. Man zertheilt daher die Masse mit einem Glasstab und läßt 24 Stunden an einem 30° warmen Ort stehen. Die dann nur noch schwach geröthete Flüssigkeit ist durchsetzt von einer Menge farbloser langgestreckter dünner Tafeln. Eine mit dem Glasstabe herausgenommene Probe wurde auf einer porösen Thonplatte abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen. Sie wurde weiß und löste sich leicht in Wasser. Die wässrige Lösung gab sowohl die Reactionen des Anilins, als auch der

) Diese Annalen 1887. **242, 265.

***) Eine unerwähnt gebliebene Analyse hatte 73,97 pC. C und 6,09 pC. H ergeben.

Schwefelsäure, die Tafeln sind daher wohl saures Anilinsulfat. Ohne weitere Beachtung derselben wurde die dicke, saure Flüssigkeit in Wasser gegossen, aus dem eine gelbe verschmierte Masse herausfiel; das Ganze wiederholt mit Aether extrahirt. Der gelbe Aetherauszug scheidet beim Concentriren farblose Krystalle aus und hinterläßt nach dem Verdunsten einen gelb gefärbten Rückstand, der längere Zeit mit überschüssiger verdünnter Natronlauge verrieben wird, worin sich der grösste Theil auflöst. Das Ganze wird jetzt wiederholt mit Aether extrahirt. Der Auszug hinterläßt nach dem Verdunsten einen krystallinischen, etwas verschmierten Körper.

Die alkalische Lösung wird vorsichtig mit Salzsäure angesäuert, mit Aether extrahirt und so Aniluvitoninsäure, die durch Kochen der wässerigen Lösung mit guter Thierkohle von einem gelben Harz getrennt werden muß, gewonnen. Durch Neutralisation der abgefallenen Schwefelsäurelösung mit kohlensaurem Baryt wird noch aniluvitoninsaures Baryum erhalten. Während des Neutralisirens entweicht Anilin.

Der vorerwähnte in Natronlauge unlösliche Körper löst sich zwar schwer in Aether, die alleinige Anwendung dieses Lösungsmittels eignet sich aber trotzdem nicht zu seiner Reinigung. Diese bewerkstelligt man so, dafs man die Substanz in wenig Eisessig löst, die Flüssigkeit bis zur Abscheidung krystallinischer, aus Nadeln zusammengesetzter Krusten verdampft, dann mit Aether vermischt. Der Körper wird schneeweifs. Die gelbe essigsäure ätherische Lösung wird davon abfiltrirt, die Substanz mit Aether gewaschen und getrocknet.

Wie die Lazarus'sche Substanz schmilzt der Körper bei 194 bis 195°. Von seinen Eigenschaften sei noch erwähnt, dafs er aus Essigsäureanhydrid anscheinend unverändert in langen feinen Nadeln krystallisirt. Kochende, verdünnte, wässrige und mit Alkohol versetzte Natronlauge lösen

und verändern ihn nicht. Beim Schmelzen mit Natron wird er zersetzt.

Die Gesamtausbeute des Körpers betrug 0,2 g.

Die Analyse führte zur Formel $C_{17}H_{16}N_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	77,27	77,32
H	6,06	6,48
N	10,61	10,45 (von Lazarus).

Die früher aufgestellte Formel $C_{14}H_{16}N_2O$, ebenso die des von Lazarus aus Brenztraubensäure und Paratoluidin erhaltenen Homologen $C_{16}H_{20}N_2O$ ist also zu streichen; letztere durch $C_{19}H_{20}N_2O$ zu ersetzen.



(Geschlossen den 8. Juli 1891.)