

279. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber einige Anilide und Toluide, welche in zwei Modificationen auftreten.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium zu Riga.]

(Eingegangen am 8. Juni.)

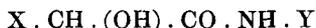
Verschiedentlich sind schon Versuche angestellt worden, um bei Verbindungen vom Typus



die zwei nach der Hypothese von Hantzsch und Werner zu erwartenden Modificationen aufzufinden. Bis jetzt sind aber die bezeichneten Körper nur in einer Form bekannt geworden.

Gelegentlich der im Vorjahr angekündigten Untersuchung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Anilide, Toluide und Naphtalide der Oxysäuren wendeten wir unsere Aufmerksamkeit auch der oben erwähnten Frage zu. Bei der genannten Einwirkung, welcher die Derivate der Glycol-, Milch-, α -Oxynormal-, α -Oxyisobutter-, Mandel-, Aepfel- und Weinsäure unterworfen wurden, entstehen nun, wenn man von den Aniliden etc. der Milchsäure ausgeht, unter gewissen Versuchsbedingungen Derivate der Brenztraubensäure, welche eine eigenthümliche Umlagerung in eine zweite Modification erfahren. Die ausführliche Mittheilung unserer zum Theil mit unseren Schülern durchgeführten Versuche werden wir an anderer Stelle bringen. Für heute wollen wir nur in Kürze anführen, dass die betreffenden Abkömmlinge der Brenztraubensäure und ihres normalen Homologen folgende Eigenschaften zeigen.

Die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Körper des Typus

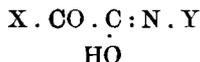


zunächst entstehenden chlorhaltigen Zwischenproducte geben ihr Chlor schon an kaltes Wasser ab. Die chlorfreien Körper entsprechen nach den Analysen der Formel:



wobei X = CH₃ oder C₂H₅; Y = C₆H₅, C₆H₄ · CH₃ (o und p), C₁₀H₇ ist.

Während aber die Derivate der Oxysäuren in wässrigem Alkali nicht löslich sind, sind die Derivate der Ketonsäuren darin schon bei Zimmertemperatur löslich. Es dürfte dies wohl als eine neue Stütze für die diesen Körpern von Nef¹⁾ zuertheilte Constitution



anzusehen sein. Säuert man die alkalische Lösung an, so fällt sofort

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 299.

ein farbloser krystallinischer Niederschlag aus, der dieselbe Zusammensetzung zeigt wie das ursprüngliche Anilid, aber wesentlich höher schmilzt und im Allgemeinen schwerer löslich ist. In wässrigem Alkali jedoch löst sich auch die neue Modification leicht wieder auf und wird aus dieser Lösung unverändert wieder ausgeschieden. Dieses Verhalten scheint uns nicht dafür zu sprechen, dass die beiden Modificationen im Verhältniss der Desmotropie (Tautomorie) stehen, wie die beiden zuletzt gezeichneten Formeln dies veranschaulichen würden.

Die folgende Tabelle zeigt die bisher erhaltenen Repräsentanten:



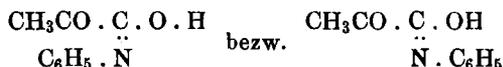
Brenztraubensäureanilid:	Schmp. 104°;	Umlagerung: Schmp. 196°
» » » <i>o</i> -toluid:	» 71°;	» » 174°
» » » <i>p</i> -toluid:	» 109°;	» » 201°



2 Butanonsäure- <i>p</i> -toluid:	Schmp. 131°;	Umlagerung: Schmp. 192°
-----------------------------------	--------------	-------------------------

Auch beim Milchsäure- α -naphtalid wurden Derivate gewonnen, die im gleichen Umwandlungsverhältniss stehen.

Man könnte nun versucht sein, diesen Befund für die Eingangs erwähnten Isomeriefälle zu verwerthen und den Körpern die Configurationen



zuerkennen. Unserer Ansicht nach wäre dies aber noch verfrüht, da sich bei den vorläufigen Moleculargewichtsbestimmungen, die allerdings nur nach einer Methode (Acetonlösung, Siedepunktserhöhung) vorgenommen wurden, ergeben hat, dass die niedrig schmelzenden Modificationen die einfache, die hochschmelzenden die doppelte Moleculargrösse besitzen.

Dasselbe Verhältniss ergab sich auch für die zwei neu dargestellten wasserhaltigen *o*-Toluide der Brenztraubensäure, die beide in wässrigem Alkali unlöslich sind und seither nicht in einander verwandelt werden konnten:



Eine bei 111° schmelzende Modification entsteht, wenn das chlorhaltige Zwischenproduct im Vacuum destillirt und dann mit Wasser zersetzt wird, eine bei 177° schmelzende dagegen, wenn das chlorhaltige Product direct mit Wasser umgesetzt wird. Letztere besitzt die doppelte Moleculargrösse.

Wir behalten uns vor, nachdem Hr. Nef die Freundlichkeit hatte uns mitzutheilen, dass er von einer weiteren Verfolgung dieser interessanten Frage absieht, die geschilderten Verhältnisse aufzuklären.