

Zusammenstellung:

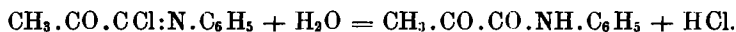
	Linie	Oxymalein-		Theoretische Werte	
		säure	säure	Enolform	Ketoform
In	D	24.90	25.32	25.05	25.99
Propyl- alkohol	C	24.90	25.21	24.68	25.69
	F	25.35	25.35	25.43	26.40
In Wasser	D ¹⁾	23.90	23.94	25.05	25.99
	C	24.28	24.35	24.68	25.69

Die beiden Säuren zeigen also in den Molekularrefraktionen nur geringe Unterschiede; unverkennbar tritt der etwas höhere Wert für die höher schmelzende Oxyfumarsäure und die bessere Anlehnung an den theoretischen Wert der Enolform hervor.

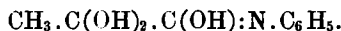
314. A. Wöhl und L. H. Lips: Über Amide der Brenztraubensäure.

(Eingegangen am 15. April 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Das Brenztraubensäureanilid hat zuerst Nef²⁾ durch Zersetzung des entsprechenden Imidchlorids mit Wasser dargestellt:



Er beobachtete, daß die Verbindung, die in Sodalösung unlöslich ist, von Alkalien aufgenommen wird. Beim Ansäuern erhielt er aber nicht die ursprüngliche Substanz zurück, sondern eine bei 196° schmelzende Verbindung, welche er für ein polymeres Brenztraubensäureanilid erklärt, und er vermutet eine Wasseraddition an die Ketongruppe und Wiederabspaltung von Wasser unter Polymerisation unter Annahme des folgenden Zwischenproduktes:



Bischoff und Walden³⁾, die Brenztraubensäureanilid aus Milchsäureanilid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und darauf folgende Spaltung des so entstandenen chlorhaltigen Zwischenproduktes durch Wasser erhielten, haben auch die polymere Verbindung dargestellt und dieselbe durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode in Eisessig und Aceton als bimolekular charakterisiert. Durch Sublimation erhielten sie die monomolekulare Verbindung zurück.

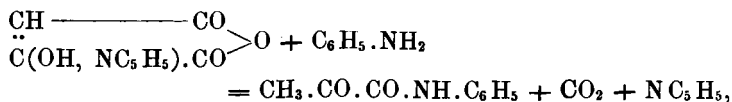
¹⁾ Ähnliche größere Abweichungen vom theoretischen Wert sind auch des öfteren schon von Brühl beobachtet worden.

²⁾ Ann. d. Chem. **270**, 300.

³⁾ Ann. d. Chem. **279**, 79.

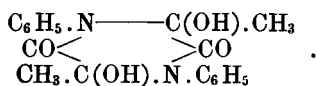
Sie bewiesen die Rolle der Ketongruppe bei dieser Kondensation durch den Nachweis der Indifferenz der polymeren Verbindung gegen Phenylhydrazin.

Wohl und Österlin¹⁾ erhielten durch Einwirkung von Anilin auf die Pyridinverbindung des Oxymaleinsäureanhydrids ebenfalls das Brenztraubensäureanilid (Schmp. 104°):

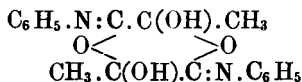


und bestätigten die Angaben über die Umlagerung durch Alkalien.

Auf dem von Wohl und Österlin angegebenen Wege sind Homologe des Brenztraubensäureanilids leicht zugänglich, auch solche, welche sich von sekundären Aminen ableiten. Wir haben so, um über die Natur des bimolekularen Brenztraubensäureanilids Aufschluß zu erhalten, das Methylanilid und das Diäthylamid der Brenztraubensäure dargestellt und gefunden, daß diese Körper, bei denen der Wasserstoff des Amins substituiert ist, der Kondensation zur bimolekularen Verbindung nicht mehr fähig sind. Daraus folgt, daß das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom an der Reaktion beteiligt ist. Es zeigte sich ferner, daß das polymere Brenztraubensäureanilid als zweibasische Säure fungiert. Im Zusammenhang mit den von Nef, sowie Bischoff und Walden beobachteten Tatsachen ergibt sich für die Struktur des polymeren Brenztraubensäureanilids die folgende Anordnung:



Die Kondensation beruht auf der Anlagerung des am Stickstoffatom stehenden Wasserstoffatoms an die Ketongruppen. Der Säurecharakter der hierbei entstehenden Hydroxylgruppe wird durch die beiden an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen reaktiven Gruppen — .CO. und .N(C₆H₅).CO. — bedingt. Die zunächst noch in Betracht gezogene Formel,



die sich von der Imidosäureformel des molekularen Anilids CH₃.CO.C(OH):N.C₆H₅ ableiten würde, erscheint ausgeschlossen, weil eine solche Verbindung in alkalischer Lösung hydrolytisch gespalten werden müßte.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1146 [1901].

Methylanilid der Brenztraubensäure.

1.93 g (0.01 Mol.) des Pyridinsalzes des Oxymaleinsäureanhydrids werden bei Zimmertemperatur in eine Lösung von 1.9 g (0.02 Mol.) Monomethylanilin in 5 ccm Benzol gebracht. Die Reaktion tritt sofort ein. Zur Vervollständigung derselben wird die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhört. Nun wird die Lösung in einen Überschuß von konzentrierter Salzsäure gegossen und umgeschüttelt. Das Methylanilid wird durch Extrahieren dieser Flüssigkeit mit viel Äther und Verdunsten desselben erhalten. Ist der Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers öligler Natur, so wird er mit etwas konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade, bis letztere verdampft ist, erwärmt. Auf diese Weise wird das Öl in der Regel krystallinisch. Genügt einmalige Behandlung mit konzentrierter Salzsäure nicht, so wird dieselbe wiederholt. Das Rohprodukt wird aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die reine Substanz ist schneeweiß. Schmp. 152—153°. Das Monomethylanilid ist in Chloroform sehr leicht löslich, schwerer löslich in Benzol und in Äther; es wurde bei 100° getrocknet.

0.1645 g Sbst.: 0.4089 g CO₂, 0.0937 g H₂O. — 0.1968 g Sbst.: 13.4 ccm N (17.5°, 761 mm).

C₁₀H₁₁O₂N. Ber. C 67.79, H 6.21, N 7.91.

Gef. » 67.79, » 6.32, » 7.89.

Das auf die eben beschriebene Weise dargestellte Methylanilid der Brenztraubensäure ist monomolekular, wie aus folgenden Molekulargewichtsbestimmungen hervorgeht:

0.0392 g Sbst. in 15.31 g Benzol: 0.064° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 177. Gef. 212.

Da dieses Resultat unbefriedigend war und mehr Substanz wegen der Schwerlöslichkeit in Benzol nicht angewandt werden konnte, wurde Eisessig als Lösungsmittel verwandt.

0.1288 g Sbst. in 11.97 g Eisessig: 0.244° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 177. Gef. 172.

Einige Zehntelgramm Methylanilid wurden in wenig Kalilauge gelöst, dann wurde mit Salzsäure angesäuert, worauf Fällung eintrat. Der mit Wasser ausgewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag schmolz bei 152—153°. Ein Gemisch gleicher Teile dieser Substanz mit dem Ausgangsprodukt zeigte denselben Schmelzpunkt; das Methylanilid wurde also durch Kalilauge nicht verändert. Eindampfen einer Lösung des Methylanilids in konzentriertem, wäßrigem Ammoniak ließ es ebenfalls unverändert. Es gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion; entsprechend dem Umstande, daß hier die Ketoform vorliegen muß.

Diäthylamid der Brenztraubensäure.

1.93 g (0.01 Mol.) Pyridinkörper wurden bei Zimmertemperatur in ein Gemisch von 0.87 g (0.012 Mol.) Diäthylamin und 5 ccm Benzol gebracht. Sofort beginnt Entwicklung von Kohlensäure; die Reaktion wird bald sehr heftig. Ist die Umsetzung vollendet, was an dem Aufhören der Gasentwicklung zu erkennen ist, so wird das Reaktionsprodukt der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Nachdem das Pyridin, das Benzol und der Überschuß an Diäthylamin übergegangen sind, steigt die Temperatur plötzlich. Bei 105° und 25 mm Druck destilliert eine farblose Flüssigkeit über. Diese, das Reaktionsprodukt, wurde zur weiteren Reinigung nochmals einer Destillation im Vakuum unterworfen und ging bei 100° und 18.3 mm Druck über. Die so gereinigte Verbindung wurde der Analyse unterzogen und lieferte folgende Zahlen:

0.1250 g Sbst.: 0.2704 g CO₂, 0.1058 g H₂O. — 0.2359 g Sbst.: 20.1 ccm N (22°, 762 mm).

C₇H₁₃O₂N. Ber. C 58.74, H 9.09, N 9.79.
Gef. » 58.99, » 9.49, » 9.67.

Das Diäthylamid riecht schwach nach Pfefferminz, ist in kaltem Wasser leicht löslich, wird aber beim Erwärmen ausgeschieden, um beim Erkalten der Flüssigkeit sich wieder zu lösen. Durch festes Alkali wird es ausgesalzen; in wäßrigem Ammoniak ist es in der Wärme löslich.

Das Verhalten gegen Alkali zeigt, daß auch diese Verbindung nicht polymerisiert werden kann.

Das polymere Brenztraubensäureanilid hat zwei durch Alkali ersetzbare Hydroxylgruppen.

0.0972 g Brenztraubensäureanilid wurden in 1.98 ccm *n*-Natronlauge gelöst, unter Abschluß von Kohlensäure 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt und so in die polymere Verbindung umgelagert. Nun wurde unter Benutzung von Lackmustinktur als Indicator das ungebundene Alkali zurücktitriert; es wurden 12.7 ccm ¹/₁₀-*n*. Salzsäure verbraucht, bei einem Kontrollversuche mit 0.0970 g Brenztraubensäureanilid dann 1.35 ccm. Die angewandten 1.98 ccm *n*-Natronlauge entsprechen 3 Mol. Alkali auf 1 Mol. Brenztraubensäureanilid, 0.66 ccm *n*-Natronlauge entspricht demnach 1 Mol.

Ber. 0.66 ccm. Gef. 0.71, 0.63 ccm.

Es wurde auf die monomolekulare Verbindung berechnet 1 Mol. Alkali gebunden, also auf die bimolekulare Verbindung 2 Mol. Alkali.