

Über Säureanilide, Anilosäuren und Pseudoanilide

von

Hans Meyer.

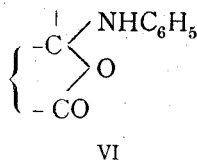
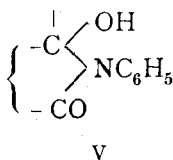
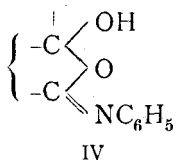
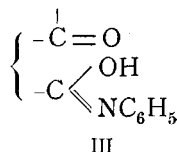
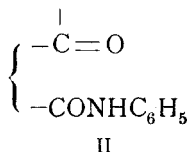
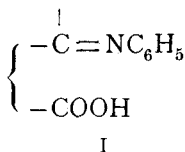
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1907.)

Theoretisch lassen sich von den *o*-Aldehyd- und Keton-säuren zahlreiche isomere Kondensationsprodukte mit primären Basen vom Typus des Anilins ableiten, die aus den Komponenten unter einmaligem Wasseraustritt resultieren.

Tritt die Kondensation zwischen Carbonylsauerstoff und Aminogruppe ein, so entstehen Anilosäuren (I), bildet die Säure ein Anilid, das der Carbonsäureform entspricht, so entsteht ein Körper der Form (II), respektive, falls man die Möglichkeit der Existenz von Isoamiden auch hier zugibt, wofür oder wogegen wir übrigens gar keine Anhaltspunkte besitzen, ein Körper der Form (III).

Reagiert endlich die Säure bei der Vereinigung mit Anilin nach der Pseudoform, so sind Kondensationsprodukte von drei verschiedenen Formeln möglich (IV, V, VI).

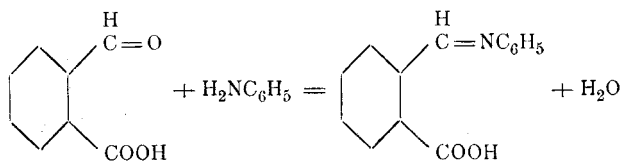


Die vollständige Reihe dieser Isomeren ist bei keiner einzigen Aldehyd- oder Ketonsäure dargestellt worden und es muß dahingestellt bleiben, ob überhaupt alle diese Fälle von Isomerie isolierbaren Substanzen entsprechen; immerhin ist es aber befremdlich, daß, wie sich bei Durchsicht der Literatur ergibt, von den aromatischen Aldehydsäuren nur vereinzelte Typen — wahre Anilide überhaupt nicht —, von den Vertretern der Fettreihe nur Derivate der Brenztraubensäure, von den aromatischen Ketonsäuren aber gar keine Anilinderivate beschrieben sind.

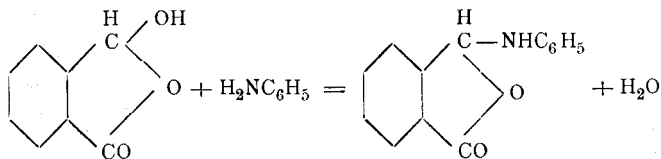
Von der Brenztraubensäure kennt man die Anilosäure sowie ein monomolekulares und ein dimolekulares Anilid.

Die Anilinverbindungen der Orthoaldehydsäuren haben, nach Racine, hauptsächlich Liebermann und seine Schüler studiert.

Die in Rede stehenden Säuren sind je nach ihrer speziellen Natur mehr oder weniger geneigt, in der Pseudo-, respektive der Carbonsäureform aufzutreten. Es werden daher die beiden Gleichungen:

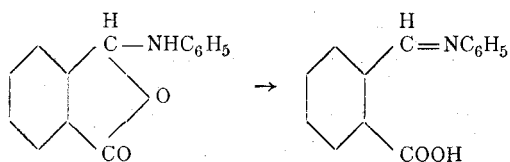


und

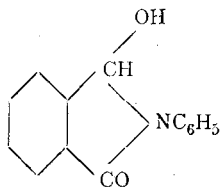


für die Reaktion mit Anilin in Frage kommen.

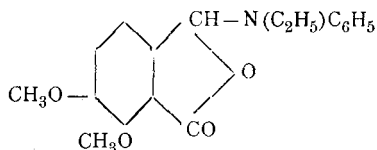
Tatsächlich zeigen die erhaltenen Produkte in ihrem Verhalten gegen schwache Alkalien wenigstens in einigen Fällen ausgeprägte Tautomerieerscheinungen und unter besonders günstigen Bedingungen läßt sich eine Umwandlung der schwerer löslichen Form in die leichter alkalilösliche und ein Isolieren der labilen Form erreichen:



Daß die Konstitutionsformel der schwer löslichen Pseudoform die angegebene und nicht etwa



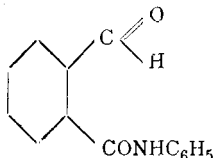
ist, läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit daraus schließen, daß analoge Substanzen auch mittels sekundärer Basen erhalten wurden, z. B.



die natürlich weder mit Brücken- noch mit Carbonylbindung zu stande kommen könnten.

Die eben erwähnten Substanzen werden durch Alkalien natürlich nicht gelöst und durch letztere leicht wieder gespalten.

Wahre Anilide, z. B.



sind, was nochmals betont werden muß, in dieser Körperklasse unbekannt.

Seit längerer Zeit habe ich mich nun schon bemüht, den beiden Formeln der aromatischen Ketonsäuren entsprechende Paare von Derivaten darzustellen: Für die Methylester und

Chloride ist dies auch in vollem Umfange gelungen, aber stickstoffhaltige Isomere, Amide oder Anilide waren bis jetzt nicht erhältlich, ebensowenig wie trotz der von verschiedener Seite ausgeführten Versuche eine Entscheidung darüber, welcher Reihe die einzelnen Derivate zugehören, zu fällen war.

Über die Lösung des letzteren Problems ist in der folgenden Mitteilung berichtet, während die vorliegende Untersuchung Angaben über die

Einwirkung von Anilin auf aromatische Orthoketonsäuren enthält.

Die Aldehydsäuren sind von den Ketonsäuren dieser Reihe dadurch wesentlich unterschieden, daß bei ersteren das Carbonyl eine weit größere Affinität zeigt, die auch erhalten bleibt, wenn etwa das Carboxyl der betreffenden Säure substituiert, z. B. verestert ist.

So reagiert der wahre Opionsäureester mit Aldehyd-reagenzien, während keiner der beiden Benzoylbenzoesäure-ester — hier wissen wir ja vorläufig nicht, welcher der wahre Ester ist — mit derartigen Reagenzien zur Umsetzung zu bringen ist.

Während infolgedessen die direkte Bildung eines wahren Anilides bei den Aldehydsäuren nicht erfolgen kann, da ja das Carbonyl den reaktionsfähigsten Teil des Moleküls ausmacht, stand zu hoffen, daß bei den Ketonsäuren die Verhältnisse anders liegen würden und sich diese eher wie die carbonyl-freien Säuren verhalten würden.

Die zuerst vorgenommene Untersuchung der

Einwirkung von Anilin auf Orthobenzoylbenzoesäure

lieferte indessen vorerst unerwartete, interessante Resultate.

Anilin reagiert sehr leicht unter Wasseraustritt mit Benzoylbenzoesäure.

Bereits nach einstündigem Digerieren gleicher Mengen der Komponenten auf dem Wasserbade haben sich reichliche Mengen Kondensationsprodukt gebildet.

Vorteilhafter ist es aber, die Säure mit etwa der dreifachen Gewichtsmenge Anilin so lange auf dem Luftbade zum gelinden

Sieden zu erhitzen, bis lebhaftes Wasserabspaltung — kenntlich an dem charakteristischen prasselnden Geräusche, welches die rückfließenden Tröpfchen beim Einfallen in die überhitzte Flüssigkeit verursachen — eingetreten ist. Man digeriert nunmehr noch 2 Stunden auf dem Wasserbade, gießt dann in die heiße Flüssigkeit die zirka fünffache Menge Alkohol und rührt kräftig um, bis die bald beginnende Ausscheidung des Kondensationsproduktes größtenteils erfolgt ist.

Nach etwa 2 Stunden wird abgesaugt und der Filterrückstand wiederholt mit Alkohol gewaschen. Schließlich wird noch mit Alkohol, der in der Kälte sehr wenig löst, gekocht. Das Filtrat enthält neben überschüssigem Anilin im wesentlichen benzoylbenzoesaures Anilin. Das Kondensationsprodukt wird nunmehr in warme, verdünnte Kalilauge, von der ein ziemlicher Überschuß anzuwenden ist, eingetragen und einige Zeit lang unter Umrühren weiter erwärmt. Es schadet auch nichts, wenn bis zum Kochen erhitzt wird, denn das Produkt ist sehr stabil und spaltet bei dieser Behandlung durchaus kein Anilin ab.

Es geht bei dieser Digestion fast alles in Lösung.

Man filtriert und fällt die noch warme Lösung mit verdünnter warmer Essigsäure, um ein verzögertes Ausfallen und damit leichtere Filtrierbarkeit zu erzielen.

Das nunmehr ganz farblose Produkt wird getrocknet, in heißem Aceton gelöst und vorsichtig mit Wasser herausgefällt.

Man wiederholt das Umkristallisieren, das ebensogut vermittels Essigsäure bewirkt werden kann, bis der Schmelzpunkt der in feinen glänzenden Blättchen gewonnenen Substanz konstant bei 221° liegt.

Die Analyse ergab die erwarteten Werte.

0·1552 g gaben 0·0697 g Wasser und 0·4497 g Kohlendioxyd.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	79·7	79·9
H	5·0	5·0

Die Substanz ist in den Alkoholen in der Kälte sehr schwer, in der Wärme nicht leicht löslich, unlöslich in Wasser;

von warmem Aceton wird sie ebenso leicht wie von warmem Eisessig aufgenommen. Sie wird auch von Äther und warmem Benzol reichlich aufgenommen.

Verhalten gegen Alkalien.

Wie schon weiter oben angegeben, löst sich die Substanz in warmer überschüssiger verdünnter Lauge leicht auf. Diese Lösung ist, auch wenn von ganz reinem Anilid ausgegangen wurde, stets schwach gelblich gefärbt.

Fügt man der klaren alkalischen Flüssigkeit konzentrierte Lauge hinzu, so fällt ein öliges, gelb gefärbtes Kalisalz aus, das auch beim Erwärmen ungelöst bleibt, aber beim Verdünnen der Lösung wieder verschwindet, wobei die Farbe der letzteren wieder viel heller wird.

Titration.

0.336 g Anilid wurden mit neutralisiertem Alkohol übergossen und etwas lauwarmes Wasser und Phenolphthaleïn hinzugefügt. Auf Zusatz des ersten Tropfens zehntelnormaler Kalilauge trat Rotfärbung auf, die aber nach einigem Stehen verschwand. Auf weiteren Kalizusatz erfolgte wieder Rötung, die durch Erhitzen der Flüssigkeit nach und nach zum Verschwinden gebracht werden konnte. Kurz, die Substanz erwies sich als verzögert titrierbar. Nach Zusatz von 11.0 cm^3 Lauge blieb die Rotfärbung auch beim andauernden Stehenlassen und Erhitzen der Flüssigkeit bestehen.

Berechneter Verbrauch an Lauge 11.17 cm^3 , respektive:

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht . . .	305	301

Das Benzoylbenzoesäureanilid zeigt sonach bei der Titration das Verhalten einer Pseudosäure. Damit steht auch die Tatsache in Einklang, daß das vollkommen farblose Produkt eine, allerdings nicht stark, gelb gefärbte Lösung in Alkalien und ein deutlich gelb gefärbtes Kalisalz bildet.

Abnorme Hydratbildung. Nach Hantzsch zeigen viele Pseudosäuren auch die Eigentümlichkeit, abnorme Hydrate

zu bilden, d. h. Hydrate, die nicht aus der Stammsubstanz selbst, sondern nur aus einem Umformungsprodukte derselben (z. B. einem Salze) bei der Regeneration gewonnen werden können.

Es war mir nun schon öfter bei der Reinigung des Anilids aufgefallen, daß es Schwierigkeiten macht, den Schmelzpunkt über zirka 195° hinaufzutreiben, wenn als Kristallisationsmittel Aceton oder Benzol verwendet wurde, während schon einmaliges Umkristallisieren aus viel Alkohol den Schmelzpunkt weit über 200° hinaufschnellen ließ und auch das bloß mit Alkohol gewaschene Rohprodukt zwischen 204 und 214° liegende Schmelzpunkte zeigte.

Die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse zeigte, daß die aus der alkalischen Lösung gefällte Substanz wasserhaltig sei und daß man das so erhältliche Hydrat aus nieder siedenden Lösungsmitteln, wenn man allzu langes Kochen vermeidet, umkristallisieren kann, während Kochen mit Alkohol oder Eisessig die wasserfreie Substanz entstehen läßt.

Bemerkenswerterweise ist übrigens das trockene Hydrat, das, aus Aceton durch vorsichtigen Wasserzusatz gefällt, feine farblose Kriställchen bildet, gegen Erwärmen recht beständig. So nahm eine größere Probe, 3 Stunden lang im Wasserbad-trockenschranke erhitzt, nur spurenweise an Gewicht ab.

Im Anilinbade wird dagegen das ganze Wasser bei mehrstündigem Trocknen vollkommen ausgetrieben.

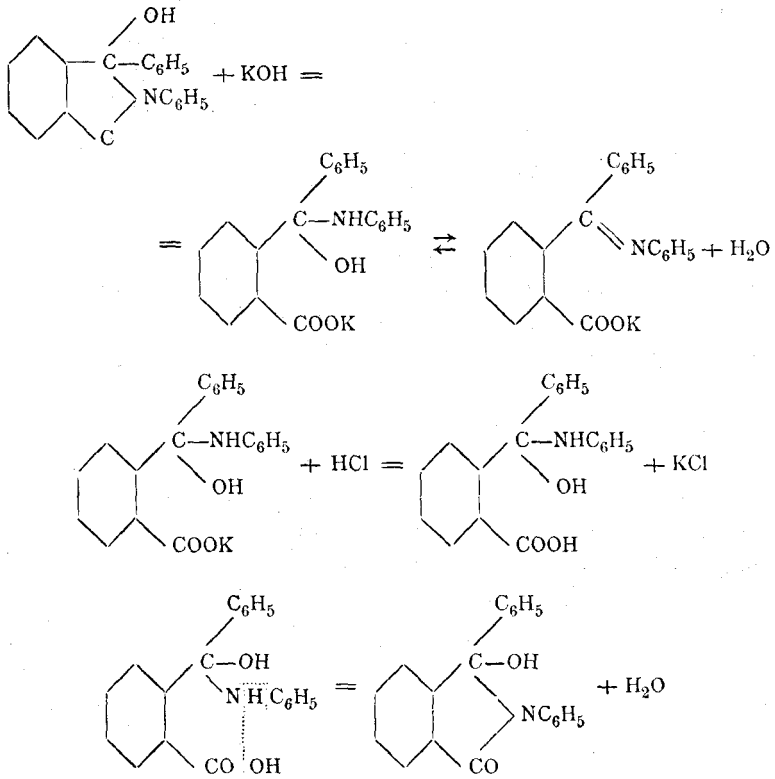
0.460 g verloren bei 170° innerhalb 6 Stunden 0.0270 g , dann nichts mehr.

In 100 Teilen:

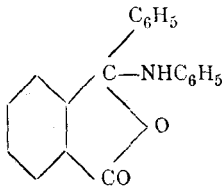
	Berechnet	Gefunden
Für 1 Mol. Wasser	5.7	5.9

Es muß übrigens hervorgehoben werden, daß dieses Hydrat, das bei 195° unter Zersetzung schmilzt und durch Kochen mit Alkohol quantitativ in die wasserfreie Substanz verwandelt wird, nicht bei jedem Versuche seiner Darstellung gewonnen werden konnte, obwohl anscheinend stets die gleiche Arbeitsweise befolgt wurde.

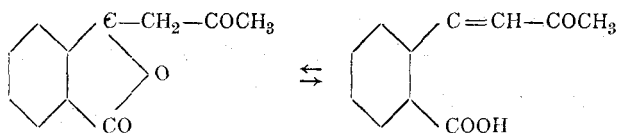
Die eben aufgezählten Reaktionen des Benzoylbenzoesäureanilids lassen sich durch nachstehende Gleichungen gut interpretieren:



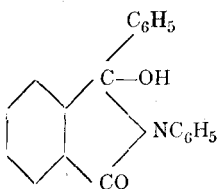
Es würde mit Rücksicht auf die Formeln für die Aldehydsäureanilide naheliegender erscheinen, dem ursprünglichen Produkte die Formel



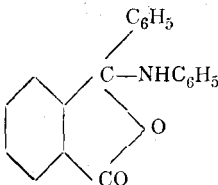
zu erteilen, was im übrigen an den anderen Momenten der Gleichungen nichts ändern würde; es hätte auch diese Formulierung den Vorteil, diese Pseudosäure und ihre Isomerisation den von Goldschmiedt und seinen Schülern studierten Fällen von Laktone als Pseudosäuren an die Seite zu stellen:



aber die im folgenden mitgeteilten Daten scheinen mit großer Wahrscheinlichkeit zu beweisen, daß die Formel



vor derjenigen



den Vorzug verdient, falls man nicht die beiden Formeln als gleichberechtigten Ausdruck für eine Tautomerie ansehen will.

Reduktion des Benzoylbenzoesäurepseudoanilids.

10 g der Substanz werden in 100 cm^3 90prozentiger Essigsäure aufgelöst und nach Zusatz von einigen Stückchen reinen Zinks 3 bis 4 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Man gießt von dem ungelösten Zink ab, fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser und kristallisiert aus Aceton und hierauf aus verdünntem Methylalkohol um.

So werden matte, kreidige, kleine Kriställchen erhalten, die bei 195° schmelzen.

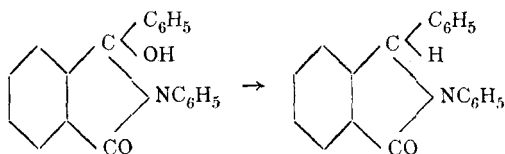
Die Substanz wird beim Reiben stark elektrisch und zeigt die Tafel'sche Anilidreaktion in besonders schöner Weise.

0.2115 g gaben 0.098 g Wasser und 0.6495 g Kohlendioxyd.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	84.2	83.8
H	5.3	5.2

Die Analyse führt somit zur Formel $C_{20}H_{15}ON$ eines Körpers, der sich vom Ausgangsmaterial durch den Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff unterscheidet.



Das Reduktionsprodukt ist somit als Phenylphthalid-anilid anzusprechen.

Da diese Substanz noch nicht dargestellt ist, wurde sie zum Vergleiche mit dem Reduktionsprodukte des Benzoylbenzoesäurepseudoanilids aus Phenylphthalid und Anilin synthetisch dargestellt.

10 g Phenylphthalid wurden mit 25 g salzsaurem Anilin und 40 g Anilin in einem Kölbchen am Steigrohre 6 Stunden lang zum Sieden erhitzt und hierauf die dunkelviolett gefärbte Flüssigkeit in verdünnte Salzsäure eingegossen.

Die amorphe Ausscheidung wird nach dem Erhärten zerkleinert, gut mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit wenig kaltem Methylalkohol verrieben. Man saugt ab und kristallisiert wiederholt aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um.

So wird ein farbloser Körper erhalten, der in Aussehen, Eigenschaften und Zusammensetzung dem weiter oben beschriebenen Reduktionsprodukte vollkommen gleicht.

0·1971 g gaben 0·0906 g Wasser und 0·6113 g Kohlendioxyd.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	84·2	84·5
H	5·3	5·1

Auch der Mischungsschmelzpunkt der beiden Präparate erwies sich als unverändert.

Nebenprodukt von der Darstellung des Benzoylbenzoesäure-pseudoanilids.

Es ist schon weiter oben angegeben worden, daß das Rohprodukt von der Darstellung des Pseudoanilids nicht ganz vollständig in Kalilauge löslich ist.

Bei der Verarbeitung von 98 g Pseudoanilid wurden insgesamt 4 g unlösliches Produkt erhalten, das durch Umkristallisieren aus Alkohol leicht in schönen, glänzenden, harten Nadelchen vom Schmelzpunkte 196° erhalten werden konnte.

Die Substanz, die im übrigen ungefähr die Löslichkeitsverhältnisse des Pseudoanilids zeigt, unterscheidet sich von diesem außer durch die schon erwähnte Unlöslichkeit selbst in kochendem Kali durch ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und Salzsäure.

Während das reine Pseudoanilid beim Übergießen mit konzentrierter Salzsäure sich nicht färbt, wird der zweite Körper hierbei zitronengelb, und während konzentrierte Schwefelsäure mit dem Pseudoanilid eine hellgelbe Lösung gibt, ist die Lösung des anderen Produktes in diesem Reagens intensiv orangegelb.

Die Tafel'sche Reaktion zeigt keine der beiden Substanzen.

Meine ursprüngliche Erwartung, hier ein isomeres Anilid vorzufinden, wurde getäuscht, denn die Analysen gaben viel zu hohe Kohlenstoffwerte:

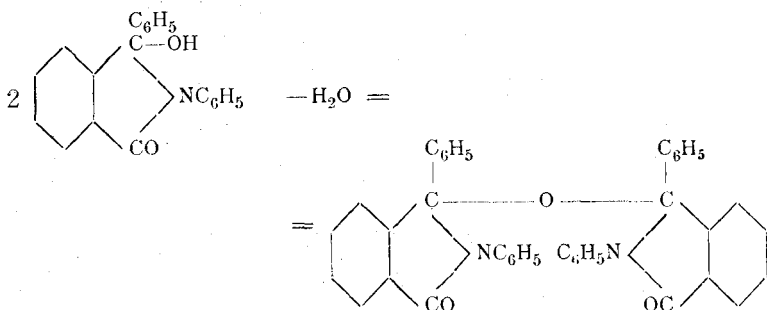
- I. 0·1619 g gaben 0·0692 g Wasser und 0·4877 g Kohlendioxyd.
 II. 0·1778 g gaben 0·0789 g Wasser und 0·536 g Kohlendioxyd.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{40}H_{28}O_3N_2$	I.	II.
C	82·2	82·2	82·2
H	4·8	4·8	4·9

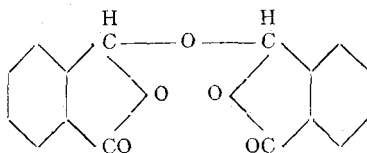
Den Elementaranalysen zufolge hat also die Substanz die Formel $C_{40}H_{28}O_3N_2$, die einem Körper entspricht, der um ein halbes Molekül Wasser weniger enthält als das Pseudoanilid.

Die Gleichung

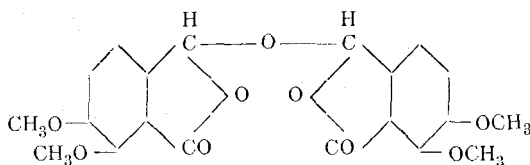


würde der Bildung dieser Substanz Rechnung tragen.

Analoge Anhydride, respektive ätherartige Körper sind übrigens nicht unbekannt; es sei nur an den Diphtalidäther von Racine

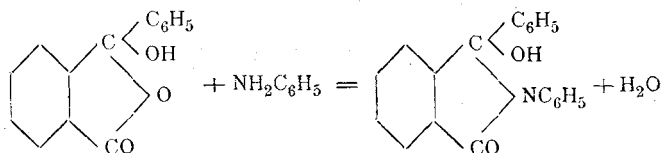


und das sogenannte Opiansäureanhydrid



erinnert.

Wenn bei der Einwirkung des Anilins auf Benzoylbenzoesäure kein anderes als das Pseudoanilid entsteht, so muß man daraus folgern, daß dessen Bildung nach der Gleichung



erfolgt; jener Teil der Säure, der der normalen Carbonsäureform entspricht, reagiert nicht unter Wasserabspaltung, bildet

vielmehr unter den Reaktionsbedingungen nur das Anilinsalz. Dieses Verhalten zeigen ja auch die meisten anderen normalen Carbonsäuren, bei denen eine der Hofmann'schen Amidbildung entsprechende Reaktion durch Erhitzen der Anilinsalze ohne Zusatz von Katalysatoren nicht in nennenswertem Betrage stattzufinden pflegt.

Um übrigens die Verhältnisse noch an einem analog gebauten Molekül prüfen zu können, habe ich die Parabenzoylbenzoesäure in Bezug auf ihr Verhalten gegen Anilin untersucht.

Es mußte zu diesem Zwecke vorerst eine Darstellungsmethode für diese bis jetzt schwer zugängliche Substanz ausgearbeitet werden.

Darstellung der Parabenzoylbenzoesäure.

Als Ausgangsmaterial hiefür verwendet man am besten das Paratoluylbenzol, das schön kristallisiert erhalten und dadurch von Isomeren getrennt werden kann, deren Anwesenheit sonst bei der Weiterverarbeitung außerordentlich störend sein würde, da eine Trennung der Benzoylbenzoesäuren nur schwer und unter großen Substanzverlusten möglich ist.

1 kg Toluol wurde in einem großen Fraktionierkolben mit 50 g Aluminiumchlorid versetzt und aus einem Tropftrichter 100 g Benzoylchlorid in langsamem Strahle einfließen gelassen. Nachdem alles Benzoylchlorid eingetragen ist, wird sofort so stark erhitzt, daß das nicht in Reaktion getretene Toluol abzu-destillieren beginnt.

Man destilliert langsam weiter, bis etwa 500 g übergegangen sind. Der erkaltete Kolbeninhalt wird nunmehr in Eiswasser gegossen, die aufschwimmende Toluolschicht, die neben dem Reaktionsprodukte noch unzersetztes Benzoylchlorid enthält, im Scheidetrichter abgetrennt, wiederholt mit Sodalösung gewaschen und hierauf fraktioniert.

Das unter 250° übergehende wird verworfen und hierauf eine Fraktion von 250 bis 290° und eine zweite von 290 bis 330° aufgefangen.

Letztere wird beim Einstellen in eine Kältemischung leicht fest und ermöglicht, durch Impfen auch den Vorlauf größenteils zum Erstarren zu bringen.

Die aus beiden Partien abgepreßte Mutterlauge wird mit Ligroin verrieben und liefert beim Stehen in der Kälte noch weitere Mengen von Kristallen.

Nach einmaligem Lösen in Ätheralkohol, Eindunstenlassen und Wiederabpressen der zurückbleibenden Kristallmasse ist das Produkt zur Weiterverarbeitung rein genug.

Die Oxydation des Paratolylphenylketons zur Parabenzoylbenzoesäure soll nach den Literaturangaben mittels Chromsäure erfolgen.

Dieses Verfahren ist langwierig, mühsam und in Bezug auf die Ausbeute nicht besonders befriedigend.

Dagegen wurden vorzügliche Resultate erhalten, als die Oxydation mittels 4prozentiger Permanganatlösung, von der ein ganz kleiner Überschuß angewendet wurde, vorgenommen wurde. Man führt die Operation zweckmäßig — hier sowie in anderen ähnlichen Fällen — in emaillierten Blechtöpfen aus, welche als Deckel eine große, mit Wasser gefüllte Porzellanschale tragen. Von Zeit zu Zeit wird durch das warm gewordene Wasser aus der Schale das verdampfte Wasser im Topfe ersetzt und das Wasser der Schale durch kaltes ersetzt.

Nachdem nach einigen Stunden die Färbung des Permanganates fast vollständig verschwunden war, wurde durch ein wenig Formalinlösung vollständige Entfärbung bewirkt und erkalten gelassen.

Die vereinigten Braunsteinniederschläge, die nach den einzelnen Oxydationen durch Absaugen abgetrennt worden waren, müssen noch einmal mit etwas Permanganat und Wasser ausgekocht werden.

Die Filtrate liefern nach dem Ansäuern direkt recht reine *p*-Benzoylbenzoesäure, die leicht durch Überführen in das aus heißem Wasser in langen Nadeln anschließende Ammonsalz vollständig gereinigt werden kann. Nach dem Zerlegen des Ammonsalzes mit Salzsäure kristallisiert man nochmals aus zirka 30prozentiger Essigsäure um.

Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

Parabenzoylbenzoesäure und Anilin.

Während ein Gemisch von Orthobenzoylbenzoesäure und Anilin schon nach kurzem Stehen auf dem kochenden Wasserbade fast vollständig infolge von Anilidbildung erstarrt, ergab der analoge Versuch bei der isomeren Säure ein vollständig negatives Resultat und selbst nach sechsstündigem Kochen der Ingredienzien schied sich beim Erkalten nur (saures?) Anilinsalz ab. Auch durch Zusatz von Anilinchlorhydrid konnte keine Anilidbildung erzwungen werden.

Die Darstellung dieses Körpers gelang schließlich doch auf dem Wege über das Chlorid. Parabenzoylbenzoesäure löst sich leicht beim Erwärmen in Thionylchlorid auf und nach dem Abdunsten des letzteren hinterbleibt ein sehr schön kristallisierendes Chlorid.

Dieses wurde mit durch Benzol verdünntem Anilin zur Reaktion gebracht, überschüssiges Benzol und Anilin auf dem Wasserbad abgedunstet und der Rückstand mit Wasser, Salzsäure und Kalilauge gewaschen, dann wiederholt aus Alkohol und verdünntem Aceton umkristallisiert.

Die Substanz, welche kleine farblose Nadelchen bildet, zeigt den etwas niedrig erscheinenden Schmelzpunkt 171° .

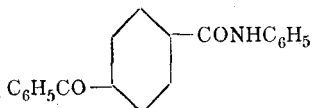
Die Analyse lieferte die erwarteten Werte.

0·1375 g gaben 0·0606 g Wasser und 0·4023 g Kohlendioxyd.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	79·7	79·8
H	5·0	4·9

Die Substanz liefert, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit pulverisiertem Kaliumbichromat versetzt, sehr schön die bläulichrote Farbenreaktion der wahren Anilide, ist also der Formel



entsprechend als wirkliches Säureanilid zu betrachten.

Einwirkung von Anilin auf Orthobenzoylbenzoesäurechlorid.

Wenn auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf beide isomeren Chloride der Benzoylbenzoesäure ein und dasselbe Amid entsteht, so war doch zu hoffen, daß bei der Einwirkung von Anilin auch das wahre Anilid entstehen werde, wenn bei der Darstellung das der Carbonsäureform entsprechende Chlorid verwendet würde.

Als solches ist, wie aus der nachfolgenden Mitteilung hervorgeht, das mittels Phosphorpentachlorid bereitete zu betrachten; der nachstehende Versuch wurde indes zu einer Zeit gemacht, als dies noch nicht sicher stand, und lieferte ein Resultat, das die Untersuchung wieder fürs erste in andere Bahnen lenkte.

Mittels Thionylchlorid bereitetes Benzoylbenzoesäurechlorid, dem noch etwas Thionylchlorid anhaftete, wurde in Benzol gelöst und in mit Benzol verdünntes Anilin eingerührt.

Es trat starke Erwärmung ein, die rasch erstarrende Flüssigkeit färbte sich eigelb.

Nach einer Stunde wurde warmes Wasser zugesetzt, wobei die Gelbfärbung verschwand, und so lange erhitzt, bis alles Benzol sich verflüchtigt hatte.

Die ausgeschiedene krümmelige Masse wurde nun mit verdünnter Lauge auf dem Wasserbade digeriert, wobei der größte Teil sich löste. Das Filtrat wurde mit verdünnter Säure gefällt.

Der erhaltene Niederschlag zeigte sich, nach entsprechender Reinigung, als identisch mit dem mittels der freien Säure erhaltenen Pseudoanilid (Mischungsschmelzpunkt, Schwefelsäurereaktion etc.) und zeigte auch bei der Titration wieder die weiter oben beschriebenen Erscheinungen der verzögerten Neutralisierbarkeit.

0.289 g verbrauchten zur Neutralisation $9.6 \text{ cm}^3 \text{ n}/_{10}$ Kalilauge.

	Gefunden	Berechnet
Mol. Gew.	300	301

Aus 15 g Säure wurden 15 g Pseudoanilid erhalten.

Der in Alkali unlösliche Teil läßt sich leicht durch Umkristallisieren aus Essigsäure reinigen und bildet dann farblose Kriställchen vom konstanten Schmelzpunkte 195°.

Da dieser Schmelzpunkt derselbe ist, den das in Alkali unlösliche Nebenprodukt der Pseudoanilid darstellung aus der freien Säure besitzt, wurde der Mischungsschmelzpunkt der beiden Präparate bestimmt; das Gemisch begann aber schon bei 160° zu sintern und war bei 170° vollständig geschmolzen.

Auch die Reaktion mit Schwefelsäure ist eine verschiedene, der neue Körper löst sich darin mit intensiv roter Farbe.

Endlich bewies die Analyse, daß hier ein Körper von der Formel eines Benzoylbenzoesäureanilids vorliege.

0.2110 g gaben 0.0856 g Wasser und 0.6171 g Kohlendioxyd.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	79.7	79.8
H	5.0	5.0

Von diesem isomeren Anilide wurden aus 15 g Säure 2.5 g gewonnen.

Somit hatte es den Anschein, als ob das mittels Thionylchlorid erhaltene Benzoylbenzoesäurechlorid in zweifacher Weise reagiert habe, in der Hauptsache nach der Pseudoformel und daneben nach der Carbonsäurechloridformel.

Dies würde aber im Gegensatze zu dem Verhalten dieses Chlorides gegen Methylalkohol stehen, mit dem es einen vollkommen einheitlichen Ester liefert.

Ein Ausweg aus diesem Dilemma würde sich nur dann ergeben, wenn sich zeigen ließe, daß ursprünglich ausschließlich entstandenes Pseudoanilid durch die weitere Einwirkung von noch nicht umgesetztem Benzoylbenzoesäurechlorid oder von noch vorhandenem Thionylchlorid umgelagert worden sei.

Diese Frage ließ sich leicht in bejahendem Sinne entscheiden.

Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzoylbenzoesäure-pseudoanilid.

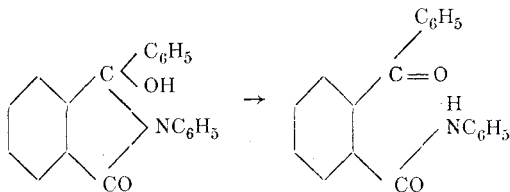
Das Pseudoanilid löst sich schon in der Kälte ohne Gasentwicklung leicht in Thionylchlorid auf. Nach kurzer Digestion wurde das Thionylchlorid abgesaugt und der Rückstand mit verdünnter Lauge behandelt; er erwies sich darin vollkommen unlöslich und konnte durch Umkristallisieren leicht gereinigt und als umgelagertes Anilid identifiziert werden.

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf das Pseudoanilid.

Daß auch organisch gebundenes Chlor die Umlagerung hervorrufen könne, ergab sich aus einem mit Acetylchlorid ausgeführten Versuche. Derselbe verlief vollkommen so wie derjenige mit Thionylchlorid.

Noch bequemer, wenn auch vielleicht nicht ganz so rasch, gelingt die Umlagerung mittels Essigsäureanhydrid; einstündiges Kochen macht auch hier die Reaktion zu einer vollständigen. Durch einstündiges Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bleibt dagegen das Pseudoanilid im wesentlichen unverändert.

Nach allen diesen Methoden wird also das Pseudoanilid im Sinne des Schemas:



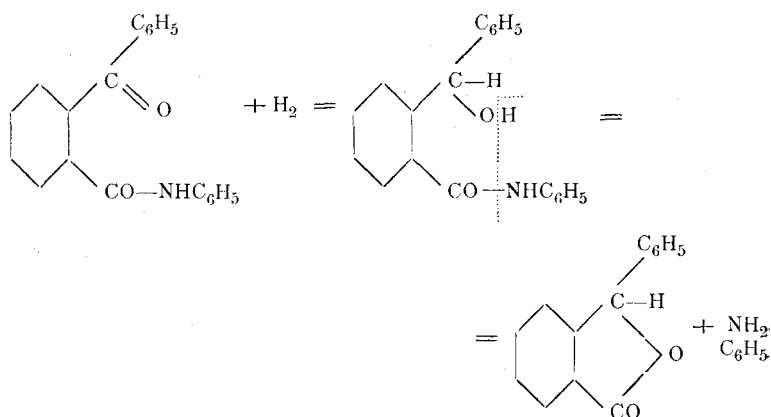
umgelagert. Das wahre Anilid der Orthobenzoylbenzoesäure ist in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem isomeren ähnlich, nur etwas leichter löslich. Schon der erste Tropfen Lauge, der zu einer Lösung der Substanz gebracht wird, macht dieselbe dauernd alkalisch.

Die Schwefelsäurereaktion ist schon erwähnt worden; die Farbe entspricht derjenigen einer ganz konzentrierten Kaliumbichromatlösung.

Reduktion des wahren Orthobenzoylbenzoesäureanilids.

Führt man die Reaktion ganz gleichermaßen aus, wie dies für das Pseudoanilid weiter oben angegeben wurde, so findet man, daß sich die Flüssigkeit während der Operation vorübergehend bläulichgrün färbt.

Wenn nach einigen Stunden die Flüssigkeit wieder fast farblos geworden ist, filtriert man vom unangegriffenen Zink ab und fällt das Reaktionsprodukt durch vorsichtigen Wasserzusatz. Durch Umkristallisieren aus Essigsäure erhält man zu Gruppen vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkte 115°. Ein Vergleich der Eigenschaften und ein Mischungsschmelzpunkt erwiesen, daß die Substanz Phenylphtalid sei, dessen Bildung den Gleichungen:



entsprechend zu erwarten war.

Die vorstehend beschriebenen Versuche mit Ketonensäuren ließen es natürlich sehr verlockend erscheinen, Ähnliches mit den Aldehydsäuren und mit aliphatisch-aromatischen Ketonensäuren zu versuchen; die angestellten Vorversuche sind denn auch sehr ermutigend verlaufen.

So wird das Opiansäurepseudoanilid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid so gut wie quantitativ (aus 35 g 32 g) in einen schön kristallisierenden Körper verwandelt, der in

Alkalien unlöslich ist, bei 179° schmilzt und mit Schwefelsäure eine prachtvolle fuchsinrote Färbung liefert.

Nebenbei bemerkt, zeigt das ursprüngliche Opiansäureanilid bei der Titration keine Andeutungen von Pseudosäurenatur, indem es sich in wässrig-alkoholischer Suspension glatt und ohne Verzögerung neutralisieren läßt.

0.379 g verbrauchten $13.2 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ Kalilauge, berechnet 13.0 cm^3 .

	Berechnet	Gefunden
Molekulargewicht	285	287

Auch mit Acetophenoncarbonsäure wurden einige Versuche gemacht.

Bekanntlich entsteht ein Körper von der Zusammensetzung des Acetophenoncarbonsäureanilids beim Erhitzen von Phtalylessigsäure mit Anilin; läßt man aber auf die Acetophenoncarbonsäure selbst Anilin einwirken, so entsteht, wie ich gefunden habe, ein anderer schön kristallisierender Körper vom Schmelzpunkte 203°.