

273. Richard Seifert: Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Natriumacetanilid. Neue Synthese von Dicarbonsäuren aus Monocarbonsäuren.

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Natriumacetanilid.

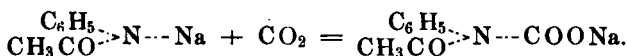
Diesen Körper erhielt Bunge ¹⁾ durch Behandlung einer heissen, xylolichen Lösung von Acetanilid mit Natrium. Einfacher stellt man es dar, indem man im Kolben ein Atom Natrium in ganz absolutem Alkohol löst, einen Theil des letzteren im Wasserstoffstrom abdestillirt und zu der auf diese Weise concentrirten alkoholischen Natriumäthylatlösung ein Molekül Acetanilid schüttet. Den übrigen Theil des Alkohols verreibt man nun im Wasserstoffstrom möglichst vollständig, zu welchem Zwecke man zuletzt im Oelbad auf 160—170° erwärmen muss. Der dichte, strahlig krystallinische, etwas gelbliche Rückstand ist Natriumacetanilid. Wird dasselbe gepulvert und in einem weiten Rohre im Wasserstoffstrom auf 150—160° erhitzt, so verliert es die letzten Spuren von Alkohol.

Mit Schwefelsäure eingäschert gaben 0.1247 g Substanz 0.0554 g Na₂SO₄.

Der Körper	$C_6H_5N \begin{array}{l} \nearrow COCH_3 \\ \leftarrow Na \end{array}$	verlangt	Gefunden
Na	14.65		14.4 pCt.

II. Acetylphenylcarbaminsaures Natrium.

Natriumacetanilid absorbt in der Kälte ein Molekül Kohlensäureanhydrid und geht dabei in phenylacetylcarbaminsaures Natrium über, das man als krystallinisches, dem Acetanilidnatrium äusserlich ähnliches Pulver erhält:



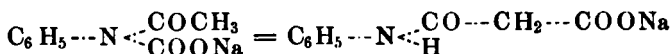
Die Absorption geht anfangs sehr rasch und unter geringer Erwärmung, bei vorgeschrittener Sättigung langsamer von statten. Sie ist jedoch sicher in 24 Stunden beendet. Von dem auf die oben beschriebene Weise dargestellten Natriumacetanilid absorbirten 56.5 g 14.5 g Kohlensäure, und 43.2 g des nach Bunge bereiteten nahmen um 11.6 g zu. Die berechneten Zunahmen sind 15.5 resp. 12.1 g Kohlensäure.

Phenylacetylcarbaminsaures Natrium wird durch Salzsäure unter Aufbrausen zersetzt. Gleich dem Natriumacetanilid ist es selbst gegen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, 132.

Wasser nicht beständig, denn obwohl beide Körper in Aether unlöslich sind, tritt sofort Lösung ein beim Schütteln mit Wasser und Aether. Das Wasser zerlegt das Natriumacetanilid und das phenylacetylcarbaminsaure Natrium zu Acetanilid, welches vom Aether aufgenommen wird, und zu Natriumhydroxyd resp. Natriumbicarbonat. Diese letzteren Körper befinden sich in der wässrigen Lösung.

Wird phenylacetylcarbaminsaures Natrium in einer Retorte im Oelbad erwärmt, so entweicht schon unter 100° ein starker Kohlensäurestrom. Nach vierstündigem Erhitzen auf 120° wurde die zusammengesinterte Masse mit Salzsäure zerrieben. Unter starkem Aufbrausen entwich Kohlensäureanhydrid, während eine krystallinische Substanz zurückblieb. Von derselben löste sich ein kleiner Theil in Ammoniak. Der jetzt noch ungelöste Rest bestand aus reinem Acetanilid. Aus dem ammoniakalischen Filtrat hingegen fiel nach dem Ansäuern eine geringe Menge eines Körpers nieder, welcher sich als Malonanilsäure erwies und nach folgender Gleichung gebildet haben musste:



III. Malonanilsäure.

Diese merkwürdige Wanderung der Gruppe COONa vom Stickstoff in das Alkyl des Säureradikals vollzieht sich ziemlich glatt, wenn das Erhitzen des phenylacetylcarbaminsauren Natriums in geschlossener Röhre erfolgt.

Ich erhitzte in der Regel 5 bis 6 Stunden auf 130 bis 140° entweder im Glasrohr oder in kleinen, den Birnen des Natterer'schen Apparates ähnlichen Autoclaven, welche Prof. Schmitt seit einiger Zeit mit Vortheil in seinem Laboratorium verwendet und früher zur Darstellung von Mononatriumsalicylat¹⁾ aus Phenolnatrium und Kohlensäure gebraucht hat.

Das Reactionsproduct besteht nie aus reinem malonanilsaurem Natrium. Es enthält vielmehr nicht unbedeutende Mengen von Acetanilid und eine geringe Quantität eines noch nicht analysirten Körpers, den ich für Malonanil halte. Um die gebildeten Verbindungen zu trennen, wurde das Rohproduct mit wenig Wasser zerrieben und mit einem geringen Ueberschuss concentrirter Salzsäure versetzt, welche zunächst eine Kohlensäureentwicklung, dann milchige Trübung und Abscheidung von Malonanilsäure hervorrief. Letztere bildete kleine, kugelförmige, aus Nadeln bestehende Aggregate. Dem nach kurzem

¹⁾ Schmitt, Deutsches Reichs-Patent 29939.

Stehen abfiltrirten Niederschlage wurde durch überschüssiges, verdünntes Ammoniak alle Malonanilsäure entzogen.

Acetanilid und ein anderer Körper, auf den ich nachher zurückkommen werde, blieben ungelöst zurück, während die Malonanilsäure durch Ansäuern des ammoniakalischen Filtrats in der oben beschriebenen Form wiedererhalten wurde. Aus allen sauren Filtraten extrahirte Aether neben Acetanilid noch beträchtliche Mengen von Malonanilsäure.

Dieselbe wird durch heisse concentrirte Kalilauge in Anilin und Malonsäure gespalten. Wird das Anilin mit Aether ausgeschüttelt, und die wässrige alkalische Lösung hierauf angesäuert, so kann man nun durch Aether Malonsäure extrahiren. Die ammoniakalische Lösung derselben schied auf Chlorcalciumzusatz nach kurzer Zeit die charakteristischen, langen, glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln des Calciummalonats ab, welche den verlangten Gehalt an Calcium besaßen.

Bei einer Stickstoffbestimmung gaben 0.5358 g Malonanilsäure 37.3 ccm Stickstoff von 10° C. und 742.5 mm.

Die Verbindung $C_6H_5N \leftarrow \begin{matrix} H \\ CO \end{matrix} \text{---} CH_2 \cdot COOH$ verlangt 7.8 pCt. Stickstoff, gefunden 8.1 pCt. Stickstoff.

Der von mir erhaltene Körper ist demnach ohne Zweifel Malonanilsäure.

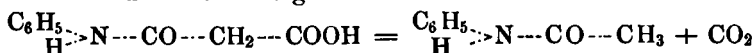
Diese Säure krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung bei schnellem Abkühlen in feinen Nadeln. Bei langsamer Ausscheidung aus weniger concentrirten Lösungen entstehen grosse, glänzende, gut ausgebildete, wahrscheinlich monokline Krystalle, an denen Säule und schiefe Endfläche vorherrschen. Die Krystalle zeigen auf der Endfläche eine durch den ganzen Körper gehende, merkwürdige, kreuzartige Zeichnung. Auch Xylol eignet sich zum Umkrystallisiren der Säure.

Freund (diese Berichte XVII, 133) und Rügheimer (diese Berichte XVII, 235) stellten die Malonanilsäure aus Malonsäure dar und fanden als Schmelzpunkt derselben 132° C. Auch die von mir dargestellte Säure schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren bei 132°. Die genannten Autoren geben an, dass sich die Malonanilsäure beim Schmelzen zersetzt. Sie haben aber übersehen, dass diese Zersetzung eine quantitative Spaltung in Kohlensäure und Acetanilid ist.

Lässt man bei der Schmelzpunktbestimmung das Capillarrohr im heissen Oelbad, bis die geschmolzene Masse keine Bläschen mehr entwickelt, so hat der zurückbleibende Körper den unveränderlichen Schmelzpunkt 112° des Acetanilids.

Eine Bestimmung der abgespaltenen Kohlensäure führte ich folgendermaassen aus:

In eine am dünnen Ende capillar ausgezogene und zugeschmolzene Liebig'sche Trockenröhre brachte ich 2.2776 g Malonanilsäure. Das andere Ende verbanü ich mit zwei Liebig'schen Kaliapparaten und einem kleinen Röhrchen mit festem Kaliumhydroxyd. Ich erhitze die Substanz langsam durch ein Oelbad bis 135° und leitete, als die Kohlensäureabspaltung beendet und die Kalilauge zurückgestiegen war, durch das nun abgebrochene Capillarrohr Luft in den Apparat. Es wurden 0.5581 g Kohlensäure absorbiert, entsprechend 24.5 pCt. Kohlensäure. Nach der Gleichung:



spaltet Malonanilsäure 24.6 pCt. Kohlensäure ab.

Dieser Unbeständigkeit muss man es zuschreiben, dass das Erhitzungsproduct des phenylacetylcarbaminsäuren Natriums stets freies, zurückgebildetes Acetanilid enthält. So hatten sich zum Beispiel beim Erhitzen von 47 g Natriumacetanilid mit Kohlensäure 8 g freies Acetanilid abgespalten.

Neben Acetanilid befindet sich, wie schon oben erwähnt, in dem durch Ammoniak von Malonanilsäure befreiten Rückstand noch ein anderer Körper in geringer Quantität, welchen ich für Malonanil halte. Aus dem bei 100° getrockneten Gemisch beider Körper extrahirte ich das Acetanilid durch Aether. Den Rückstand krystallisirte ich aus kochendem Eisessig um und erhielt so farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 220°, welche unlöslich in Wasser und Aether, kaum löslich in Alkohol sind.

Ich beabsichtige, meine Versuche über »Synthesen mittels Kohlensäure« auf die Natriumverbindungen anderer Anilide und überhaupt auf solche Verbindungen auszudehnen, in denen Alkalimetalle direct an Stickstoff und Kohlenstoff gebunden sind. Die geehrten Fachgenossen bitte ich deshalb, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

Dresden, Organ.-chem. Laboratorium von Prof. Schmitt am Polytechnikum.