

ihren Substitutionsproducten, beschränkt. Schon von der Adipinsäure ist ein Anhydrid nicht bekannt, und nach Versuchen, welche Hr. Dr. Reformatzky im hiesigen Laboratorium angestellt hat, führen die bekannten Methoden zur Darstellung der Anhydride bei ihr nicht zum Ziele; selbst das Erhitzen ihres Silbersalzes mit Acetylchlorid auf 120° erwies sich als erfolglos. Es wird daher zu untersuchen sein, ob durch Einführung mehrerer Methylgruppen in das Molekül der Adipinsäure eine Säure erhalten wird, welche der Anhydridbildung fähig ist. Das stereochemische Interesse derartiger Fragen leuchtet ohne Weiteres ein.

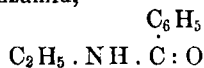
Wir möchten die Aufmerksamkeit der Chemiker, welche mit dem Studium alkyirter Dicarbonsäuren beschäftigt sind (in letzter Zeit ist zumal durch Bischoff, Hell, Hjelt, Zelinsky und Andere eine grosse Anzahl dieser Säuren untersucht worden), auf die erwähnten Erscheinungen richten. Manche nabeliegenden Fragen: ob und in welcher Weise andere Alkylgruppen die Anhydridbildung beeinflussen; in welchem Maasse die Beeinflussung von der Natur des Alkyls abhängt u. s. w. werden sich wohl in manchen Fällen ohne besondere Untersuchungen beantworten lassen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

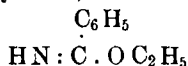
16. Julius Tafel und Carl Enoch: Ueber die Alkylierung der Säureamide.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 21. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass in den Säureamiden der Wasserstoff theilweise durch Metallatome, wie Silber oder Quecksilber vertreten werden kann, und andererseits hat man häufig als merkwürdig hervorgehoben, dass trotzdem diese Amide sich durch Einwirkung von Alkyljodiden nicht in die auf andere Weise leicht erhältlichen Alkylamide überführen lassen. Bei Gelegenheit synthetischer Versuche hat der Eine von uns gefunden, dass sich unter bestimmten Bedingungen das Benzamid wohl äthyliren lässt, dass aber dabei nicht das Aethylbenzamid,

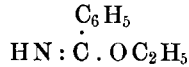


sondern der Benzimidoäthyläther,

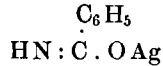


entsteht, welch' Letzteren Pinner¹⁾ früher aus Benzotrinitril und alkoholischer Salzsäure erhalten hatte. Wir haben nun die Bedingungen dieser Reaction genauer studirt und dieselbe auf andere Amide auszu dehnen gesucht. Bisher konnten wir nur bei der Einwirkung von Jodalkylen auf die Silbersalze der Amide Erfolg erzielen, und es scheint in dieser Form die Reaction nur für die aromatischen Amide Gültigkeit zu haben. Ausser dem Benzamid haben wir das Anisamid untersucht und bei ihm die Alkylierung glatt durchführen können.

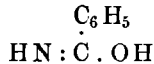
Die glatte Bildung eines Körpers der Form:



bei der Behandlung des Silberbenzamidess mit Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur macht es mehr als wahrscheinlich, dass auch das Silbersalz die Form:



besitze, dass also das Silber nicht an Stickstoff, sondern an Sauerstoff gebunden sei. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dass man durch vorsichtige Zersetzung des Silbersalzes zu einer Verbindung der Form:



gelange, welche isomer mit Benzamid sein konnte. Alle dahingehenden Versuche ergaben ein negatives Resultat, auch wenn die Reaction bei völligem Ausschluss von Wasser und mit trockenem Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff ausgeführt wurde, haben wir Benzamid erhalten, ohne dass ein isomeres Zwischenproduct beobachtet werden konnte. Dieses Ergebniss legt die Vermuthung nahe, dass dem Benzamid selbst die angegebene Constitution zukomme; ihre Berechtigung muss aber erst durch weitere Versuche geprüft werden.

Benzamidsilber.

Gleiche Moleküle Benzamid und Silbernitrat werden in warmem Wasser gelöst und die berechnete Menge Natronlauge zugetropft. Es entsteht vorübergehend ein brauner Niederschlag, der sich rasch in völlig weisses Benzamidsilber verwandelt, welches mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung:



besitzt.

| | Gefunden | | Berechnet |
|----|----------|-------|------------|
| | I. | II. | |
| Ag | 47.27 | 47.45 | 47.37 pCt. |

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1654.

Die Silberverbindung bildet ein weisses, nicht deutlich krystallinisches Pulver, welches von kochendem Wasser zersetzt wird; trocken kann es dagegen auf 100° erhitzt werden.

Einwirkung von Jodäthyl auf Silberbenzamid.

Das völlig trockene und fein zerriebene Silbersalz wurde mit überschüssigem Jodäthyl einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, dann mit viel trockenem Aether verdünnt und filtrirt. Aus dem ätherischen Filtrat fällt auf Zusatz ätherischer Salzsäure ein krystallinischer Niederschlag von salzsaurem Benzimidoäthyläther, welcher nach einmaligem Lösen in Alkohol und Wiederfällen mit Aether vollkommen rein ist.

| | Gefunden | Ber. für $C_9H_{12}NOCl$ |
|-----|----------|--------------------------|
| N | 7.43 | 7.55 pCt. |
| HCl | 19.75 | 19.63 » |

Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch wurde auf diese Weise innerhalb zwei Tagen 63 pCt. des Silberbenzamids zersetzt, und 85 pCt. der darauf berechneten Menge an Imidoäther erhalten. Der salzsaure Imidoäther wurde mit einem nach der Methode Pinner's¹⁾ aus Benzonitril und alkoholischer Salzsäure gewonnenen Präparate verglichen und vollkommen identisch gefunden. Er wurde ferner durch Einwirkung von Ammoniak in das Amidin übergeführt.

Einwirkung von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff auf Benzamidsilber.

Das scharf getrocknete Benzamidsilber wurde in, über Natrium entwässertem Aether suspendirt und mit unzureichenden Mengen sorgfältig getrocknetem Chlorwasserstoff oder Schwefelwasserstoff zersetzt. Das ätherische Filtrat wurde im Vacuum verdunstet, und hinterliess sofort chemisch reines Benzamid.

Anisamidsilber.

Das Anisamid ist von Cahours²⁾ zuerst erhalten worden, Henry³⁾ giebt seinen Schmelzpunkt zu 137—138° an. Im Gegensatze hierzu haben wir bei den verschiedensten Präparaten stets den Schmelzpunkt 161—162° gefunden. Um ganz sicher zu sein, dass wir das Amid wirklich in Händen hatten, haben wir es analysirt.

| | Gefunden | Ber. für $C_8H_9O_2N$ |
|---|----------|-----------------------|
| N | 9.37 | 9.27 pCt. |
| C | 63.18 | 63.57 » |
| H | 6.00 | 5.96 » |

¹⁾ Diese Berichte XVI, 353, 1654.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 70, 47.

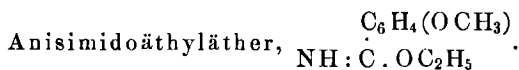
³⁾ Diese Berichte II, 666.

Aus Anisamid wurde das Silbersalz dargestellt wie beim Benzamid, nur wurde das Amid in 30 pCt. Alkohol gelöst, da dasselbe in Wasser allein zu schwer löslich ist. Das erhaltene, weisse Salz wurde mit Alkohol und Aether gewaschen.

| | Gefunden | Ber. für $C_8H_8O_2NAg$ |
|----|----------|-------------------------|
| Ag | 44.88 | 44.86 pCt. |

Einwirkung von Jodäthyl auf Anisamidsilber.

Das fein zerriebene und scharf getrocknete Silbersalz wurde mit der mehrfachen Menge Jodäthyl übergossen und auf 40° erwärmt. Nach einigen Tagen wurde mit Aether verdünnt, filtrirt und, wie beim Benzamid beschrieben, der salzsaure Anisimidoäthyläther isolirt.



Aus dem salzsauren Anisimidoäthyläther erhält man den freien Aether durch vorsichtiges Zersetzen mit Natronlauge. Wir haben den salzsauren Aether in wenig Wasser gelöst, gekühlt, die berechnete Menge Natronlauge zugegeben und rasch mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit kohlsaurem Kali getrocknet, im Vacuum vorsichtig eingedampft und bei ganz niedrigem Druck destillirt. Die Substanz geht dann bei etwa 165° unzersetzt über, und bei längerem Stehen erstarrt das Destillat zu langen, farblosen Nadeln.

| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_{13}O_2N$ |
|---|----------|-----------------------------|
| C | 67.3 | 67.0 pCt. |
| H | 7.35 | 7.26 » |
| N | 8.3 | 7.8 » |

Der freie Aether schmilzt über 30° zu einer dicken farblosen Flüssigkeit. Er kann nur im Vacuum unzersetzt destillirt werden. Er ist in Aether und Alkohol löslich, sinkt in kaltem Wasser als schweres Oel unter und löst sich beim Kochen unter Zersetzung.

Salzsaurer Anisimidoäthyläther.

Das Hydrochlorat des Aethers bildet durch ätherische Salzsäure abgeschieden ein schnell krystallinisch erstarrendes Oel. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bei 130° schmilzt es unter Rückbildung von Anisamid, das wieder erstarrt und unzersetzt bei 161° schmilzt.

| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_{13}O_2NHCl$ |
|----|----------|--------------------------------|
| Cl | 16.57 | 16.48 pCt. |
| N | 6.68 | 6.50 » |
| C | 55.77 | 55.68 » |
| H | 6.59 | 6.50 » |

Oxalsaurer Anisimidoäthyläther.

Wird die ätherische Lösung des freien Imidoäthers mit alkoholischer Oxalsäure versetzt, so fällt sofort das Oxalat in weissen, sehr leichten, spitzen Nadeln aus. Dasselbe zeigt, einerlei ob Oxalsäure oder Aether im Ueberschuss vorhanden, die Zusammensetzung des sauren Salzes: $(C_{10}H_{13}O_2N)C_2H_2O_4$.

| | Gefunden | | Berechnet |
|---|----------|------|-----------|
| | I. | II. | |
| N | 5.27 | 5.24 | 5.20 pCt. |
| C | 53.77 | — | 53.53 » |
| H | 5.32 | — | 5.57 » |

Das Salz schmilzt bei 136° , es löst sich in Wasser und Alkohol, ist aber in Aether unlöslich.

Platindoppelsalz des Anisimidoäthyläthers.

Eine concentrirte wässrige Lösung des salzsauren Anisimidoäthyläthers wurde mit der fünf- bis sechsfachen Menge Platinchlorid in concentrirter wässriger Lösung versetzt. Sofort scheidet sich das Platindoppelsalz in gelben Nadeln aus.

| | Gefunden | Ber. für $(C_{10}H_{14}O_2NCl)_2PtCl_4$ |
|----|----------|---|
| Pt | 24.9 | 25.6 pCt. |

Das Salz ist in heissem Wasser löslich, zersetzt sich aber dabei zum Theil. In heissem Alkohol löst es sich ziemlich schwer.



Der fein gepulverte salzsaure Anisimidoäthyläther wird nach der Methode von Pinner¹⁾ mit der mehrfachen Menge alkoholischem Ammoniak übergossen, eine Stunde auf 30° erwärmt und vom gebildeten Salmiak abfiltrirt. Das Filtrat wird im Vacuum vorsichtig verdunstet, bis der Rückstand krystallinisch erstarrt. Dieser wird mit Aether gewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisirt. So erhält man 50 pCt. der theoretisch berechneten Menge Anisamidins als salzsaures Salz.

| | Gefunden | Ber. für $C_8H_{10}ON_2HCl$ |
|---|----------|-----------------------------|
| N | 14.85 | 15.01 pCt. |

Das salzsaure Anisamidin ist ein weisser krystallinischer Körper, der sich in Wasser und Alkohol leicht, wenig in Aether löst. Bei 220° fängt er an, sich zu zersetzen.

Wird die wässrige Lösung des salzsauren Amidins mit concentrirter Natronlauge versetzt, so scheidet sich das freie Amidin als

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1647.

krystallinischer Körper ab, derselbe lässt sich durch viel Aether aufnehmen. Beim vorsichtigen Verdunsten des letzteren bleibt eine weisse, an der Luft zerfliessliche Krystallmasse zurück, welche sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, in wasserhaltigem Aether schwer, in trockenem Aether gar nicht löst. Die wässerige Lösung des Körpers reagirt stark alkalisch, durch Natronlauge tritt sofort krystallinische Fällung ein.

| | | |
|---|----------|--------------------------|
| | Gefunden | Ber. für $C_8H_{10}ON_2$ |
| N | 18.13 | 18.66 pCt. |

Platindoppelsalz des Anisamidins.

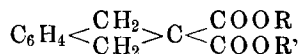
Aus der concentrirt wässerigen Lösung des salzsauren Salzes fällt Platinchlorid gelbe Nadeln, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

| | | | |
|----|----------|------|---------------------------------|
| | Gefunden | | Berechnet |
| | I. | II. | für $(C_8H_{10}ON_2Cl)_2PtCl_4$ |
| Pt | 27.1 | 27.3 | 27.6 pCt. |

17. O. Poppe: Meta-Xylylmalonsäure.

(Eingegangen am 20. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von substituirten Malonsäuren, welche ein aromatisches Radical enthalten, sind bisher nur die Benzylmalonsäure und einige sich von ihr ableitende Säuren ¹⁾ dargestellt worden. Ein Malonsäurederivat des Xylols ist bis jetzt nur in dem von Perkin ²⁾ erhaltenen Hydrindonaphtendicarbonsäureester:



vertreten.

Von den fünf vom Xylol und Aethylbenzol derivirenden isomeren Säuren lag die Darstellung der Metaxylylmalonsäure wegen der verhältnissmässig leichten Zugänglichkeit des Metaxylols am nächsten. Ich habe die Synthese dieser Säure nach der Methode von Conrad ³⁾

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 174 und 177.

Ann. Chem. Pharm. 239, 92.

Proc. Roy. Soc. 47, 321.

Diese Berichte XX, 434.

²⁾ Diese Berichte XVII, 122.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 129.