

416. C. Paal und G. Otten: Ueber einige Abkömmlinge
aromatischer Amine.

(Eingegangen am 12. August.)

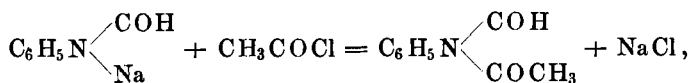
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

Dass der Imidwasserstoff im Formanilid, Acetanilid und deren Homologen durch Natrium ersetzt werden kann, ist schon seit geraumer Zeit bekannt. Diese Natriumverbindungen sind aber bis jetzt nur wenig zu synthetischen Versuchen herangezogen worden. N. Bunge¹⁾ versuchte Jod auf Natriumform- und Natracetanilid einwirken zu lassen, wobei zu erwarten war, dass entweder Substitution des Natriums durch Jod, oder eine Verkettung zweier Anilidreste unter Bildung von Diformyl- resp. Diacetylhydrazobenzol und Jodnatrium eintreten würde. Die Versuche nahmen jedoch diesen Verlauf nicht, da das Jod auf die beiden Natranilide nicht einwirkte. Dagegen setzen sich die Halogenalkyle mit Natracetanilid in glatter Weise um, eine Reaction, welche P. Hepp²⁾ mit Vortheil zur Darstellung der Monalkylaniline anwandte.

o-Nitrobenzylchlorid verhält sich, wie kürzlich der Eine von uns in Gemeinschaft mit M. Busch³⁾ zeigte, ähnlich wie die Halogenalkyle. Es reagirt mit den Natriumverbindungen des Formanilids und des *o*- und *p*-Formotoluids, dagegen ist die Umsetzung mit Natracetanilid nur eine sehr unvollständige.

Es schien uns von einigem Interesse, die Reactionsfähigkeit der genannten Natriumverbindungen auch gegen eine Reihe anderer halogensubstituierter organischer Substanzen kennen zu lernen, wodurch dann auch ein Vergleich mit derjenigen des Natracetessigäthers, Natriummalonsäureäthers u. s. w. ermöglicht war. Freilich konnte man schon von vornberein erwarten, dass diese Reactionsfähigkeit sich mit derjenigen der zuletzt genannten Körper weder qualitativ noch quantitativ würde messen können. Unsere Versuche haben diese Voraussetzung denn auch bestätigt.

In der Erwartung, zu zweifach durch Säurereste substituirten aromatischen Aminen zu gelangen, liessen wir Säurechloride auf Natriumform- und Natracetanilid einwirken. Wenn der Process nach folgender Gleichung verlief:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. Bd. VII, 117.

²⁾ Diese Berichte X, 328.

³⁾ Diese Berichte XXII, 2683.

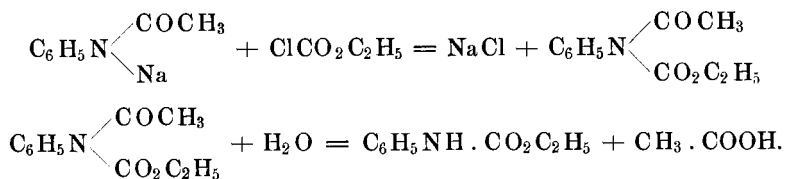
so war damit eine Methode gefunden, die noch sehr spärlich bekannten, zweifach acidylirten Aniline zu erhalten, von denen bis jetzt nur Diacetanilid ¹⁾, Tribromdiacetanilid ²⁾, Nitrotribromdiacetanilid ³⁾ und Dibenzanilid ⁴⁾ — jedoch auf anderen Wegen — dargestellt worden sind. Die Reaction verlief aber in unerwarteter Weise.

Als wir Butyrylchlorid auf Natracetanilid einwirken liessen, entstand nicht Acetylbutyranilid, sondern Butyranilid. Der Acetylrest ist also durch die Butyrylgruppe verdrängt worden.

Ganz ebenso verhielt sich Benzoylchlorid zu Natriumform- und acetanilid; in beiden Fällen resultirte Benzanilid.

Die wahrscheinlichste Erklärung für diesen auffallenden Vorgang scheint uns die zu sein, dass intermediär in der That das Disubstitutionsproduct entsteht, welches aber bei der zur Isolirung nothwendigen Behandlung mit Wasser einen Säurerest abspaltet, und zwar tritt nach unseren Beobachtungen jedesmal der Atom-complex mit kleinerer Kohlenstoffzahl aus.

An die Säurechloride schliesst sich seinem Verhalten nach der Chlorkohlensäureäther an. Als wir denselben mit Natracetanilid zusammenbrachten, resultirte Phenylcarbaminsäureäther. Mithin ist auch hier die Acetylgruppe durch das höhermoleculare Carboxäthyl verdrängt worden, oder richtiger gesagt, die Affinität zwischen dem Stickstoffatom und dem Acetylrest durch den Eintritt des Carboxäthyls derart gelockert worden, dass bei der Behandlung mit Wasser das Acetyl als Essigsäure abgespalten wurde.



Auch die Einwirkung von Chlormalonsäureäther auf Natriumform- und acetanilid nimmt nicht den normalen Verlauf. Der

Rest $-\text{CH} \begin{cases} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$ tritt nicht an Stelle des Natriums in die Anilide ein, sondern condensirt sich unter Regeneration von Form-

¹⁾ Diese Berichte III, 770.

²⁾ Diese Berichte VII, 350.

³⁾ Diese Berichte VII, 350.

⁴⁾ Jahresber. Fortschr. d. Chem. 1856, 501; Diese Berichte VI, 176; Ann. Chem. Pharm. 178, 237 Journ. chemic. Soc. 41, 133.

Benzoylchlorid und Natriumform- und -acetanilid.

Die Versuche wurden in der vorstehend beschriebenen Weise ausgeführt. Als Reactionsproduct resultirte in beiden Fällen Benzanilid in guter Ausbeute, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigäther in bei 160° schmelzenden weissen, glänzenden Blättern erhalten wurde.

Chlorkohlensäureäther und Natracetanilid.

Der Versuch wurde in der schon beschriebenen Weise ausgeführt. Die Reactionsmasse wurde mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen und nach vorausgehendem Trocknen das Lösungsmittel (Benzol) abdestillirt. Im Rückstande blieb ein krystallinisch erstarrendes Oel, das durch Krystallisation aus Aether in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 52° erhalten wurde.

Die Substanz erwies sich mit dem direct aus Chlorkohlensäureäther und Anilin dargestellten Phenylcarbaminsäureäther (Phenylurethan) identisch.

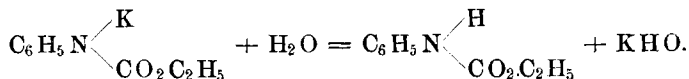
0.1735 g Substanz gaben 0.4167 g Kohlensäure und 0.1078 g Wasser.

0.1302 g Substanz gaben 10.2 ccm Stickstoff bei Temp. = 15° und Barom. = 734 mm.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₁₁ NO ₂
C	65.50	65.45 pCt.
H	6.91	6.66 »
N	8.85	8.48 »

Löst man Phenylurethan in alkoholischem Kali, letzteres in geringem Ueberschusse, und lässt die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure langsam verdunsten, so scheidet sich die Kaliumverbindung C₆H₅N^KCO₂C₂H₅ in feinen, weissen Nadelehen ab. Die Substanz ist hygroskopisch und ausserordentlich unbeständig.

Schon die Feuchtigkeit der Luft bewirkt Dissociation. Trägt man die Substanz in Wasser ein, so scheidet sich der Phenylcarbaminsäureäther als rasch krystallisirendes Oel ab, das Wasser enthält Kaliumhydrat.

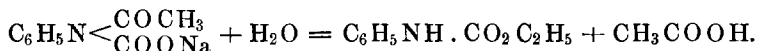


In Folge der leichten Zersetzlichkeit der Substanz gab die Kaliumbestimmung kein scharfes Resultat.

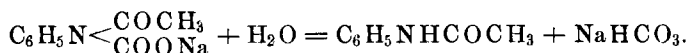
0.1826 g Substanz gaben 0.0704 g Kaliumsulfat.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₁₀ NO ₂ K
K	17.28	19.22 pCt.

Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natracetanilid wird demnach aus dem intermediär gebildeten Acetylphenylcarbaminester die Acetylgruppe abgespalten:



Umgekehrt verhält sich das von Seifert¹⁾ dargestellte acetylphenylcarbaminsaure Natron, das bei Gegenwart von Wasser in Acetanilid und Natriumcarbonat zerfällt:



Chlormalonsäureäther und Natriumform-, -acet- und butyranilid²⁾.

Chlormalonsäureester wirkt auf die drei genannten, in Benzol suspendirten Natriumverbindungen ziemlich energisch ein. Das Reactionsproduct wurde in der schon beschriebenen Weise weiter verarbeitet. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels bleibt ein krystallinisch erstarrender Rückstand, der aus regenerirtem Anilid und einem durch besondere Krystallisationsfähigkeit sich auszeichnenden Körper besteht. Durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser wurde letzterer von anhängendem Anilid befreit und dann aus einem Gemisch von Essigäther und Ligoïn umkrystallisirt. Die Substanz scheidet sich daraus in grossen, wasserklaren, wohlausgebildeten Tafeln ab, die sich leicht in Alkohol, Aether, Essigäther und Benzol, schwer in Ligoïn, gar nicht in Wasser lösen, bei 58° schmelzen und in kleinen Mengen unzersetzt destilliren.

Die Ausbeute an diesem Körper ist bei Anwendung von Form- und Acetanilid eine gute. Aus Natriumbutyranilid und Chlormalonsäureäther konnte nur eine geringe Menge desselben in reinem Zustande dargestellt werden, da die Trennung des Gemisches nicht ohne erheblichen Verlust bewerkstelligt werden kann.

Die Ergebnisse der Analyse sowie die Eigenschaften der Substanz führten zur Identificirung mit dem von Conrad und Guthzeit³⁾ auf anderem Wege dargestellten Dicarbintetracarbonsäureäther.

- I. 0.2714 g Substanz gaben 0.5245 g Kohlensäure und 0.1585 g Wasser.
- II. 0.2192 g Substanz gaben 0.4284 g Kohlensäure und 0.1218 g Wasser.
- III. 0.2359 g Substanz gaben 0.4596 g Kohlensäure und 0.1428 g Wasser.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1358.

²⁾ Das Natriumbutyranilid wurde ebenso wie die anderen Natriumverbindungen dargestellt. Es unterscheidet sich von Natriumform- und -acetanilid durch seine bedeutend grössere Löslichkeit in Benzol.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 76.

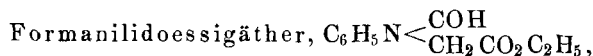
	Gefunden			Ber. für $C_{14}H_{20}O_6$
	I. (Aus Natrium-Formanilid)	II. (Aus Natracetanilid)	III.	
C	52.71	53.30	53.13	53.16 pCt.
H	6.41	6.17	6.73	6.33 »

Zum Vergleiche stellten wir uns den Dicarbintetracarbonsäureäther nach der Methode von Conrad und Guthzeit dar und fanden ihn in seinen Eigenschaften vollkommen übereinstimmend mit der von uns auf anderem Wege erhaltenen Substanz. Behufs sicherer Identificirung führten wir letztere noch durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung in den bei 76° schmelzenden Acetylentetracarbonsäureäther, $C_2H_2(CO_2C_2H_5)_4$ und durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr in Fumarsäure über.

Die Entstehung des Dicarbintetracarbonsäureäthers bei der Einwirkung von Chlormalonsäureäther auf die Natriumverbindungen der drei Anilide verläuft offenbar in der Weise, dass das Natriumatom an Stelle des Wasserstoffs im Chlormalonsäureäther tritt, während das Wasserstoffatom die frühere Stelle des Natriums einnimmt und so die Anilide regenerirt werden. Je zwei Moleküle Natriumchlormalonsäureäther vereinigen sich sodann unter Abspaltung von Chlornatrium zum Dicarbintetracarbonsäureäther.

Chloressigäther und Natriumformanilid.

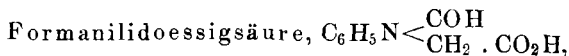
Chloressigäther reagirt glatt mit in Benzol suspendirtem Natriumformanilid unter starker Wärmeentwicklung. Die Lösung wurde durch Waschen mit Wasser von Chlornatrium befreit und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Benzols hinterblieb ein brauner, öligler Rückstand, welcher der fractionirten Destillation unterworfen wurde, wobei



als Hauptproduct bei $290-295^{\circ}$ übergang. Der neue Ester stellt ein bräunliches Oel vor, das auch nach wiederholter Destillation nicht farblos wurde und selbst bei längerem Stehen nicht krystallisirte. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.2417 g Substanz gaben 15 ccm Stickstoff bei Temp. = 17° und Barom. = 736 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_3$
N	6.97	6.76 pCt.



entsteht bei der Verseifung ihres Esters mit alkoholischem Kali. Wenn es sich um die Gewinnung der Säure handelt, ist es unnöthig,

den Ester erst durch Destillation zu reinigen. Man verwendet in diesem Falle zweckmässig das Rohproduct, wie es nach dem Abdestilliren des Benzols erhalten wird. Zur Darstellung der Säure wurde dasselbe mit concentrirtem alkoholischem Kali in nicht zu grossem Ueberschusse versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Die Mischung erwärmt sich und bald darauf beginnt die Ausscheidung des krystallisirten, in überschüssigem Alkali ziemlich schwerlöslichen Kaliumsalzes. Das Reactionsproduct verdünnt man hierauf mit Wasser (ein grosser Ueberschuss des letzteren ist wegen der Löslichkeit der Säure in Wasser zu vermeiden), filtrirt wenn nöthig und säuert mit Salzsäure an. Die Flüssigkeit trübt sich milchig und nach kurzer Zeit scheidet sich die neue Säure in kleinen Kryställchen aus. Das Filtrat davon enthält noch Säure gelöst, dem man sie durch Ausschütteln mit Aether entzieht. Wenn die Säure nach dem Ansäuern nicht krystallisirt, was bisweilen der Fall ist, so schüttelt man sie mit Aether aus und nimmt nach dem Verdunsten des letzteren den Rückstand in wenig Sodalösung auf, filtrirt und säuert an. Die Verbindung fällt dann nach kurzer Zeit in reinem Zustande und krystallinisch aus.

Die Formanilidoessigsäure ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, ätzenden und kohlen-sauren Alkalien und in concentrirten Mineralsäuren. In kaltem Wasser löst sie sich mässig, leicht dagegen in heissem, aus dem sie in grossen weissen Nadeln krystallisirt. Aus der ätherischen Lösung erhielten wir sie in Form kurzer Säulen vom Schmelzpunkt 123—124°.

0.139 g Substanz gaben 0.3064 g Kohlensäure und 0.0629 g Wasser.

0.1045 g Substanz gaben 7 ccm Stickstoff bei Temp. = 14° und Barom. = 733 mm.

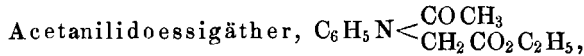
	Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_3$
C	60.12	60.33 pCt.
H	5.03	5.03 »
N	7.59	7.82 »

Das Natriumsalz, $C_9H_8NO_3Na$, erhielten wir durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Natron, wobei es sich als weisser, glänzender Krystallbrei abschied, der abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet wurde, oder durch Neutralisation der wässerigen Lösung der freien Säure mit Soda und starkes Einengen auf dem Wasserbade. Das Salz schied sich dann in weissen, krystallinischen Krusten ab, die etwas hygroskopisch sind und sich sehr leicht in Wasser, mässig in Alkohol lösen.

0.2116 g Substanz gaben 0.0753 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8NO_3Na$
Na	11.52	11.44 pCt.

Chloressigäther und Natracetanilid.

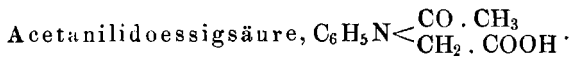


entsteht durch Einwirkung von Chloressigäther auf in Benzol suspendirtes Natracetanilid. Die Reindarstellung geschah in der beim Formanilidoessigäther (s. o.) angegebenen Weise. Der Ester wurde als gelbes Oel erhalten, das, längere Zeit der Winterkälte ausgesetzt, in grossen, dicken, fast farblosen Tafeln krystallisirte. Der Siedepunkt liegt bei 298—300°.

0.2029 g Substanz gaben 12 ccm Stickstoff bei Temp. = 18° und Barom. = 740 mm.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$
N	6.64	6.33 pCt.

Denselben Ester erhielten wir auch durch Esterification der Acetanilidoessigsäure (s. u.), indem wir in die alkoholische Lösung der Säure gasförmige Salzsäure unter Erwärmen bis zur Sättigung einleiteten, als fast farbloses, dickes Oel.



Diese Säure wurde vor einiger Zeit von O. Rebuffat ¹⁾ durch Behandlung der Anilidoessigsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten.

Wir stellten sie aus ihrem Ester wie die vorstehend beschriebene Formanilidoessigsäure durch Verseifung mit alkoholischem Kali dar. Die Mischung erwärmt sich von selbst und nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des Kalisalzes, wobei die Masse breiartig wird. Verdünnt man das Reactionsproduct mit Wasser, filtrirt und säuert an, so fällt die Säure sogleich in kleinen Kryställchen aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Eisessig und heissem Wasser, schwer löslich in Ligroïn, Benzol, Chloroform, Aether und kaltem Wasser. Aus Wasser krystallisirt sie in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, aus Essigäther-Ligroïn in Nadeln und zeigt den von Rebuffat angegebenen Schmelzpunkt 190—191°.

Behandelt man die Säure mit einem Gemisch von Phosphor-penta- und oxychlorid, so erhält man einen in feinen weissen Nadelchen krystallisirenden, hochschmelzenden Körper, der Chlor und Phosphor enthält und in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Durch wässriges Alkali oder auch durch längere Einwirkung des Wassers wird er zersetzt. Wir haben die Substanz nicht näher untersucht, glauben aber annehmen zu dürfen, dass sie einen Chlorphosphorsäureäther darstellt.

¹⁾ Gazzetta chimica XVII, 231 (1887).

Versuche, die Säure zu nitriren, misslangen. In kalter concentrirter Salpetersäure löst sie sich ohne Zersetzung auf, auch beim Erhitzen wird sie nur schwierig angegriffen; verdünnt man mit Wasser, so krystallisirt die unveränderte Acetanilidoessigsäure wieder aus. Von rauchender Salpetersäure wird sie, besonders rasch beim Erwärmen, vollständig zerstört.

Bei der nahen chemischen Verwandtschaft der Acetanilidoessigsäure zum Acetanilid (Antifebrin) schien es von Interesse, das physiologische Verhalten derselben wie auch der Formanilidoessigsäure und der Natriumsalze der beiden Säuren kennen zu lernen. Hr. Professor Dr. Penzoldt¹⁾ hatte die Güte, die genannten Substanzen in dieser Hinsicht prüfen zu lassen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank ausdrücken.

Es zeigte sich, dass weder die beiden Säuren noch ihre Natronsalze die Temperatur beim normalen und fiebernden Menschen beeinflussen.

Die Acetanilidoessigsäure ist weniger giftig wie Acetanilid. Die Giftigkeit der Formanilidoessigsäure entspricht der des Formanilids. Eine Linderung rheumatischer und neuralgischer Beschwerden wurde durch die beiden Säuren und ihre Salze nicht erzielt. Eine irgendwie erhebliche, fäulniswidrige Wirkung konnte nicht constatirt werden. Das indifferente physiologische Verhalten dieser Körper beruht jedenfalls auf ihrer grossen Beständigkeit. Damit steht im Einklange, dass die Paraamidophenolreaction im Harn, die nach Gebrauch von Acetanilid erscheint, bei den Säuren nicht auftritt.

Das Natriumsalz wurde durch Neutralisation der in Wasser suspendirten Säure mit Natronlauge oder durch Verseifen des Acetanilidoessigäthers mit alkoholischem Natron dargestellt. Das Salz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und konnte beim Verdunsten nur in krystallinischen Krusten erhalten werden. Besser krystallisirt erhält man das Salz aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol, in welch letzterem es sehr schwerlöslich ist. Das Salz ist krystallwasserfrei.

0.182 g Substanz gaben 0.0577 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}NO_3Na$
Na	10.27	10.69 pCt.

Baryumsalz. Wir erhielten es durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt oder durch Neutralisation mit Barythydrat. Das Salz krystallisirt aus Wasser in weissen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln mit 3 Molekülen Krystallwasser.

0.3785 g Substanz gaben 0.0353 g Wasser.

0.254 g Substanz gaben 0.1026 g Baryumsulfat.

¹⁾ Archiv f. experim. Pathologie und Pharmakologie XXVI, 313.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba \cdot 3H_2O$
H ₂ O	9.32	9.39 pCt.
Ba	23.75	23.83 »

Das Kupfersalz fällt als grünes Krystallpulver aus, wenn man frisch gefälltes Kupferoxyd in die heisse wässrige Lösung der Säure einträgt. Es ist in Wasser fast unlöslich. Deutlich ausgebildete Krystalle konnten nicht erhalten werden.

0.2005 g Substanz gaben 0.0354 g Kupferoxyd.

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu$
Cu	14.08	14.09 pCt.

Acetbromanilidoessigsäure, $C_6H_4BrN < \begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$.

Trägt man gepulverte Acetanilidoessigsäure in überschüssiges Brom in kleinen Antheilen ein, so löst sie sich darin unter geringer Wärmentwickluug auf. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Broms bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleibt die Bromverbindung als krystallinische Masse, die durch Umkrystallisiren aus Eisessig und dann aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Die Säure bildet weisse, bei 176—177° constant schmelzende Nadeln, die sich leicht in wässerigen Alkalien lösen und beim Ansäuern unverändert wieder ausfallen.

0.201 g Substanz gaben 0.141 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}BrNO_3$
Br	29.85	29.41 pCt.

Chloressigäther und Natracetparatoluidin.

Die Reaction verläuft in normaler Weise. Der Ester wurde nicht näher untersucht, sondern direct der Verseifung mit alkoholischem Kali unterworfen, wobei sich das Kaliumsalz der

Acetparatoluidoessigsäure, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N < \begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$,

krystallinisch abschied. Beim Ansäuern der wässerigen Lösung des Salzes fällt die Säure krystallinisch aus. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in grossen Blättern, bei langsamer Verdunstung in aus Tafeln zusammengesetzten, gezackten oder gezähnten Aggregaten. Die Säure ist fast unlöslich in Ligroïn, leichter löslich in heissem Essigäther und Alkohol. Aus diesen Lösungsmitteln erhielten wir sie in weissen, perlmutterglänzenden Schuppen. Der Schmelzpunkt liegt bei 174—175°.

0.2227 g Substanz gaben 0.5237 g Kohlensäure und 0.1278 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_3$
C	64.13	63.77 pCt.
H	6.37	6.28 »

Das Natriumsalz entsteht durch Neutralisation der in Wasser suspendirten Säure mit kohlensaurem Natron. Beim Einengen der Lösung krystallisirt das in Wasser sehr leicht lösliche Salz in weissen Blättchen aus, welche 3 Moleküle Krystallwasser enthalten.

0.2172 g Substanz gaben 0.0425 g Wasser.

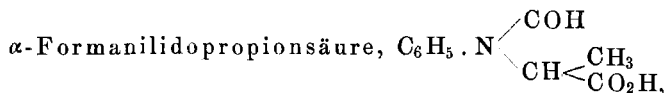
	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}NO_3Na \cdot 3H_2O$
H_2O	19.57	19.08 pCt.

0.163 g Substanz (wasserfrei) gaben 0.0847 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}NO_3Na$
Na	9.68	10.04 pCt.

α -Brompropionsäureäther und Natriumformanilid

wirken nur langsam aufeinander ein, so dass man ungefähr 12 bis 15 Stunden auf dem Wasserbade erhitzen muss. Die Verarbeitung des Reactionsproducts geschah in bekannter Weise. Der rohe Formanilidopropionsäureäther wurde mit alkoholischem Kali verseift und aus dem in Wasser gelösten und filtrirten Verseifungsproducte durch Ansäuern die



in krystallinischen Flocken gefällt. Sie ist löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Aus Aether krystallisirt die Substanz in grossen, farblosen Prismen.

0.2181 g Substanz gaben 0.4946 g Kohlensäure und 0.1134 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$
C	61.85	62.17 pCt.
H	5.77	5.69 »

Baryumsalz. Eine heisse, wässrige Lösung der Säure wurde mit Barythydrat übersättigt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat eingeengt. Das Salz scheidet sich auf Zusatz von Alkohol als weisses, in Wasser leicht lösliches Krystallpulver ab.

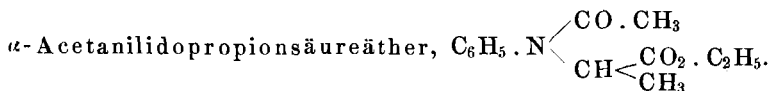
0.2691 g Substanz gaben 0.1155 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba \cdot H_2O$
Ba	25.23	25.42 pCt.

α -Brompropionsäureäther und Natracetanilid.

Die Einwirkung dieses Aethers auf in Benzol suspendirtes Natracetanilid verläuft sehr glatt und ist nach mehrstündigem Erhitzen

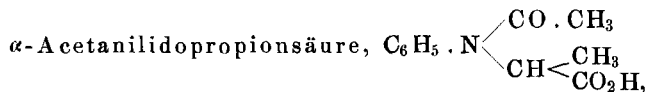
auf dem Wasserbade beendet. Die Isolirung des Reactionsproductes geschah in der schon früher angegebenen Weise. Der nach dem Abdestilliren des Benzols bleibende Rückstand ist



Derselbe wurde durch Destillation gereinigt, wobei die Hauptmenge von 294—298° als gelbes Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, überging.

0.3752 g Substanz gaben 20.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 19° und Barom. = 741 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{17}NO_3$
N	6.12	5.96 pCt.



wurde dargestellt durch Verseifung ihres Esters mit alkoholischem Natron und Ansäuern des in Wasser gelösten Verseifungsproductes. Die Säure fällt als Krystallpulver aus, das durch Umkrystallisiren aus Wasser in Form farbloser Nadeln erhalten wurde.

Die Acetanilidopropionsäure wurde kürzlich auch auf anderem Wege, durch Acetylirung der Anilidopropionsäure von O. Nastvogel¹⁾ dargestellt. Die Angaben dieses Forschers über die Eigenschaften der Säure stimmen mit unseren Beobachtungen überein.

0.1705 g Substanz gaben 0.3978 g Kohlensäure und 0.1018 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_3$
C	63.63	63.77 pCt.
H	6.63	6.28 »

Natriumsalz. Verseift man den Acetanilidopropionsäureäther mit alkoholischem Natron und verdünnt das Verseifungsproduct mit wenig Wasser, so erstarrt nach kurzer Zeit die ganze Masse zu einem Krystallbrei des Natriumsalzes. Dasselbe wurde abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Das Salz wurde so in Form weisser, glänzender, langgestreckter Blättchen erhalten, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösen und 3 Moleküle Krystallwasser enthalten.

0.2617 g Substanz gaben 0.0501 g Wasser.

0.2724 g Substanz gaben 0.0684 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}NO_3Na \cdot 3H_2O$
H ₂ O	19.14	19.08 pCt.
Na	8.13	8.11 »

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2012.

α -Bromisobuttersäureäther und Natriumform- und acetanilid.

Die Einwirkung des Esters auf die beiden in Benzol suspendirten Natriumverbindungen vollzieht sich nur langsam. Man muss mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzen, ehe die Umsetzung beendet ist. Nach Entfernung des gebildeten Bromnatriums und Abdestilliren des Benzols bleibt ein dickflüssiger Rückstand, aus welchem sich nach längerem Stehen grosse Mengen der betreffenden regenerirten Anilide abscheiden. Verseift man den öligen Rückstand mit alkoholischem Kali und giesst die Masse in viel Wasser, so fällt ein basischer Körper in Gestalt gelber Schuppen aus. Die Menge desselben ist aber sehr gering. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde die Substanz in gelben, bei 130—132° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich in Mineralsäuren lösen und durch Basen daraus unverändert wieder gefällt werden. Der Körper besitzt der Analyse zufolge annähernd die Zusammensetzung des Hydrazobenzols.

0.1309 g Substanz gaben 0.3831 g Kohlensäure und 0.0772 g Wasser.

0.1105 g Substanz gaben 14 ccm Stickstoff bei Temp. = 18° und Barom. = 742 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2$
C	79.82	78.26 pCt.
H	6.55	6.52 »
N	14.28	15.22 »

Die neue Substanz ist aber trotz der fast gleichen Zusammensetzung und des übereinstimmenden Schmelzpunktes nicht mit Hydrazobenzol identisch. Es gelang weder den Körper durch Säuren in Benzidin, noch durch Oxydation in Azobenzol überzuführen. Auch seine sonstigen Eigenschaften stimmen nicht mit denen des Hydrazobenzols überein. Leider war die Ausbeute eine so geringe, dass vorläufig eine nähere Untersuchung dieser Substanz nicht ausgeführt werden konnte.

In analoger Weise reagiren β -Jodpropionsäureäther und Chloracetessigäther auf Natriumform- und acetanilid. Aus den Reactionsproducten wurden durch Destillation erhebliche Mengen der regenerirten Anilide gewonnen. Daneben wurden auch niedriger siedende Oele erhalten, welche offenbar Umwandlungsproducte der angewandten, halogensubstituirten Ester enthalten. Als wir die Reactionsproducte direct mit alkoholischem Kali verseiften, fiel beim Verdünnen mit Wasser der vorstehend erwähnte gelbe, bei 130—132° schmelzende, basische Körper aus. Aber auch hier entstand er nur in sehr geringer Menge.