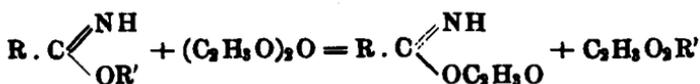


## 204. A. Pinner: Ueber einige gemischte Säureamide.

(Eingegangen am 11. April.)

Im Laufe der ausgedehnten Untersuchungen, welche ich (zum Theil in Gemeinschaft mit jüngeren Fachgenossen) über die Imidoäther und deren Umwandlungsproducte ausgeführt habe, wurde auch wiederholt die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf verschiedene Imidoäther studirt. Dabei wurde stets die Beobachtung gemacht, dass die Reaction in dem Sinne verläuft, dass die Alkylgruppe durch die Acetylgruppe ausgetauscht wird:



Demgemäss wurden auch die so erhaltenen Substanzen als »Imidoacetate« bezeichnet. So wurde z. B. aus Formimidoäther das »Formimidoacetat«<sup>1)</sup>; aus Benzimidoäther das »Benzimidoacetat«<sup>2)</sup>; aus *p*-Tolenylimidoäther das »Tolenylimidoacetat«<sup>3)</sup>; aus Phenylacetimidoäther das »Phenylacetimidoacetat«<sup>4)</sup>; endlich aus  $\beta$ -Naphthimidoäther das »Naphthimidoacetat«<sup>5)</sup> gewonnen.

Dieselben Verbindungen entstehen zuweilen als Hauptproduct, zuweilen nebenher, bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Amidine. So liefert das Phenylacetamidin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$  unter bestimmten Bedingungen das oben erwähnte »Phenylacetimido-

acetat«<sup>6)</sup>, das Glutaramidin  $\text{C}_3\text{H}_5 \left( \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \right)_2$  liefert das »Glutarimido-

acetat«<sup>7)</sup>, endlich, wie ich neuerdings gefunden habe, entsteht auch aus  $\beta$ -Naphthamidin  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$  neben dem  $\beta$ -Naphthimidin

$\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \text{C} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$  und neben Naphthamid  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CONH}_2$

die mit dem oben erwähnten »Naphthimidoacetat« identische Verbindung.

1) Diese Berichte XVI, 1652.

2) Diese Berichte XI, 10.

3) Diese Berichte XXI, 2652.

4) Diese Berichte XVII, 1421.

5) Diese Berichte XI, 1487.

6) Diese Berichte XVII, 1425.

7) Diese Berichte XXIII, 2944.

Andererseits habe ich vor einiger Zeit bereits mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Propionamidin neben Propionamid als Hauptproduct das Propionacetamid  $C_3H_5O.NH.C_2H_3O$  sich bildet, ohne damals auf die Sache näher einzugehen.

Nachdem jedoch durch Tafel und Enoch gezeigt worden ist<sup>2)</sup>, dass bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die Silberverbindung des Benzamids nicht das erwartete Aethylbenzamid  $C_6H_5.CO > NH$ , sondern der Aethylbenzimidooäther  $C_6H_5.C(NH) > O$  entsteht, dass

also in diesem Falle nicht, wie vorauszusetzen war, das Imid, sondern der Sauerstoff die Bindung zwischen Benzoyl und Aethyl übernimmt, oder was dasselbe ist, dass das Benzamid in seiner tautomeren Form

$C_6H_5.C \begin{array}{l} \text{NH} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$  zu reagiren vermag, entstanden bei mir Zweifel, ob

thatsächlich die oben erwähnten Imidoacetate die ihnen zugeschriebene

Constitution  $R.C \begin{array}{l} \text{NH} \\ // \\ \text{OC}_2H_5O \end{array}$  besitzen und nicht vielmehr die Constitution

$R.C \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{NH.C}_2H_5O \end{array}$ , d. h., dass sie gemischte Säureamide vom Typus

$R.CO > NH$  wären.

Derartige gemischte Säureamide scheinen aber kaum bekannt zu sein, namentlich ist keines der den oben erwähnten »Imidoacetaten« entsprechenden acetylrten Säureamide in der Literatur beschrieben, so dass ich, um Gewissheit darüber zu erhalten, derartige Amide selbst darzustellen genöthigt war. Ich habe zu dem Zweck das Acetylbenzamid  $C_6H_5.CO.NH.COCH_3$  auf verschiedenen Wegen darzustellen versucht, es jedoch nur auf einem einzigen erhalten.

Weder nach der Schotten-Baumann'schen Methode durch Schütteln einer mit Natronlauge versetzten Lösung von Acetamid mit Benzoylchlorid, noch durch directer Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acetamid gelang es Benzoylacetamid oder Acetylbenzamid darzustellen. Beim Vermischen von Benzoylchlorid mit Acetamid tritt keine Erwärmung ein, beim Erhitzen der Masse entweicht Salzsäure, aber die Reaction verläuft der Hauptsache nach in der Weise, dass das Benzoylchlorid wasserentziehend auf das Acetamid wirkt und je nach den Mengenverhältnissen entweder Benzoesäure oder Benzoesäureanhydrid neben Acetonitril bildet:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1605.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 103.

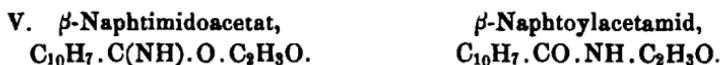
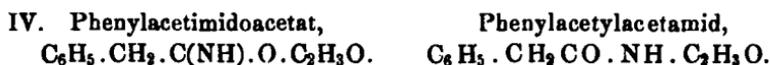
Dagegen entsteht Acetylbenzamid, wenn Benzamid mit Essigsäureanhydrid am Rückflussrohr etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht wird. Auch hier wirkt das Essigsäureanhydrid zum Theil wasserentziehend, so dass als Nebenproducte Benzonitril und dessen Polymeres, Kyanphenin, entstehen, der Hauptsache nach aber bildet sich Acetylbenzamid. Das Reactionsproduct, welches stark nach Benzonitril roch, wurde nach Entfernung der entstandenen Säuren mit Kaliumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, der ungelöste Krystallbrei scharf abgesogen und aus sehr stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Dabei bleibt das bei  $231^{\circ}$  schmelzende Kyanphenin ungelöst, das aus dem verdünnten Weingeist auskrystallisirende Acetylbenzamid bildet flache weisse Nadeln, welche sehr leicht in Alkohol, leicht in heissem verdünnten Weingeist, schwer in Wasser sich lösen und bei  $120^{\circ}$  schmelzen. Es zeigte sich in jeder Beziehung vollkommen identisch mit dem Benzimidoacetat, dessen Schmelzpunkt früher zu  $114^{\circ}$  angegeben ist, aber nach zweimaligem Umkrystallisiren aus etwa 15procentigen Weingeist ebenfalls scharf bei  $120^{\circ}$  lag.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_9NO_2$
C	66.86	66.26 pCt.
H	5.97	5.52 „
N	8.69	8.60 „

Daraus geht zunächst hervor, dass es nicht zwei isomere Verbindungen  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5O$  und  $C_6H_5 \cdot C(NH) \cdot O \cdot C_2H_5O$  giebt, sondern dass die eine sofort bei ihrer Entstehung in die andere übergeht. Wenn wir dem Dibenzamid die symmetrische Formel  $C_6H_5 \cdot CO$   
 $C_6H_5 \cdot CO > NH$  zuschreiben, dann müssen auch alle oben erwähnten Imidoacetate als secundäre Amide mit zwei verschiedenen Säureradicalen aufgefasst werden. Wenn jedoch, was nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse durchaus nicht ausgeschlossen ist, dem Dibenzamid die unsymmetrische Formel  $C_6H_5 \cdot C \cdot NH$   
 $C_6H_5CO > O$  zukommt, dann würden die oben erwähnten »Imidoacetate« die ihnen früher zugeschriebene Constitution thatsächlich besitzen.

Es sind also

- |  |  |
|--|--|
| I. Formimidoacetat,<br>$CH(NH) \cdot O \cdot C_2H_5O$ .                            | Formylacetamid,<br>$CHO \cdot NH \cdot C_2H_5O$ .                          |
| II. Benzimidoacetat,<br>$C_6H_5 \cdot C(NH) \cdot O \cdot C_2H_5O$ .               | Benzoylacetamid,<br>$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5O$ .             |
| III. Tolonylimidoacetat,<br>$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (NH) \cdot O \cdot C_2H_5O$ . | p-Toluylacetamid,<br>$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5O$ . |



mit einander identisch; welche der beigeschriebenen Formeln der Wirklichkeit entspricht, ist vorläufig nicht zu entscheiden.

Im Anschluss hieran sei die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf  $\beta$ -Naphthamidin besprochen. Werden äquivalente Mengen von salzsaurem  $\beta$ -Naphthamidin  $C_{10}H_7 \cdot C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \cdot HCl$  und geschmolzenem Natriumacetat mit etwa der 4–5fachen Menge Essigsäureanhydrid einige Zeit (ca. 15 Minuten) am Rückflussrohr zum gelinden Sieden erhitzt, so entsteht (ebenso wie bei Benzamidin und Tolonylamidin) als Hauptproduct das  $\beta$ -Naphthimidin  $C_{10}H_7 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot (NH) \cdot C \cdot C_{10}H_7$ . Bei länger dauerndem Kochen scheint die Menge des Imidins geringer zu werden und statt seiner entstehen vorzugsweise Naphthamid  $C_{10}H_7CO \cdot NH_2$  und Naphtoylacetamid  $C_{10}H_7CO \cdot NHC_2H_3O$ . Das Reactionsproduct wird am Besten in der Weise verarbeitet, dass es nach dem Erkalten zunächst vorsichtig mit Wasser versetzt wird, der ungelöst bleibende Theil zweimal mit nicht zuviel Alkohol ausgekocht wird, wobei das Imidin zurückbleibt, die alkoholische Lösung verdampft und der Rückstand in heissem Benzol gelöst wird. Beim Erkalten, bezw. über Nacht scheidet sich aus dieser Lösung das Naphtoylacetamid ab, während das Naphthamid gelöst bleibt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann.

Das Naphthimidin  $C_{22}H_{17}N_3$  bildet farblose, bei  $195^\circ$  schmelzende dicke Prismen, die nicht in Wasser, sehr schwer auch in heissem Alkohol, leicht in heissem Benzol, schwer in heissem Eisessig sich lösen und beim längeren Kochen mit Eisessig zu Naphthamid sich zersetzen:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{17}N_3$
C	82.18	81.73 pCt.
H	5.28	5.26 >
N	12.07	13.00 >

Das Naphtoylacetamid  $C_{13}H_{11}NO_2$  bildet durchsichtige grosse Prismen, welche bei  $160^\circ$  schmelzen und wenig in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in heissem, schwer in kaltem Benzol sich lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$
C	72.62	73.24 pCt.
H	5.72	5.16 »
N	7.18	6.60 »

Das Naphtamid  $C_{11}H_9NO$ , welches bereits von Vieth <sup>1)</sup> beschrieben ist, bildet bei 191—192° schmelzende Blättchen.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_9NO$
N	8.26	8.18 pCt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180, 305.

### Berichtigung:

Jahrg. XXV, No. 6, S. 1129, Z. 9 v. u. lies: »Hydrocotons« statt »Hydrocotoins«.

Nächste Sitzung: Montag, 25. April 1892, Abends 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Uhr,  
im Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.