

Diese Säure schmilzt unter kochendem Wasser, löst sich ziemlich reichlich darin, und krystallisiert beim Erkalten in weissen flachen Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₁ NO ₃
	I.	II.
C	61.65	62.18 pCt.
H	5.56	5.70 >
N	—	7.25 >

Die Propionyl-*o*-amidobenzoësäure schmilzt bei 117° und zersetzt sich bei 180°. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr wenig in kaltem.

Ihr Silbersalz krystallisiert aus Wasser in kleinen weissen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Ag	35.91	36.00 pCt.

Das Ammoniumsalz ist in Wasser nicht sehr löslich. In seiner wässrigen Lösung erzeugen Baryumsalze keine Fällung, Blei- und Calciumsalze einen weissen, Kupfersalze einen hellblauen Niederschlag.

Genf. Universitätslaboratorium.

708. Amé Pictet: Ueber die Darstellung der secundären aromatischen Amine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. December.)

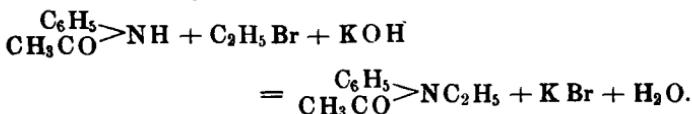
Die Darstellung der Monoalkylaniline, und überhaupt aller monoalkylierten Derivate der primären aromatischen Basen, ist, trotz vieler zu diesem Zwecke angestellten Versuche, eine ziemlich complicirte und umständliche Operation geblieben. Das beste Mittel, welches wir heute zur Bereitung dieser Körper besitzen, beruht auf dem vor 10 Jahren von P. Hepp¹⁾ veröffentlichten Verfahren, welches bekanntlich darin besteht, das primäre Amin zuerst in sein Acetyl derivat überzuführen, dasselbe in Xylool oder Toluol aufzulösen und die Lösung mit der berechneten Menge Natrium zu versetzen; unter Entwicklung von Wasserstoff bildet sich dabei die Natriumverbindung der Acetylbase, aus welcher man durch Behandlung mit einem Alkyl-

¹⁾ Diese Berichte X, 327.

haloïd das Acetylderivat der alkylirten Base erhalten kann. Letzteres liefert dann durch Verseifung die freie alkylirte Base.

Dieses Verfahren giebt, wie ich mehrmals constatiren konnte, fast quantitative Ausbeuten. Es erfordert aber die Anwendung grösserer Mengen von metallischem Natrium, auch wird die Reingewinnung der acetylirten secundären Base durch die Gegenwart des Toluols oder Xylols erschwert. Gelegentlich der Darstellung grösserer Mengen von Aethylacetanilid habe ich versucht, durch Abänderung des Hepp-schen Verfahrens, diese zwei Nachtheile zu beseitigen. Von der Thatsache ausgehend, dass die Säurederivate der primären aromatischen Amine ein durch Metall fast eben so leicht ersetzbares Wasserstoff-atom enthalten als die Phenole, habe ich versucht, das Acetanilid in derselben Weise zu alkyliren, wie das Phenol, das heisst durch Behandlung mit einem Alkylhaloïd bei Gegenwart eines Alkalis. In der That habe ich gefunden, dass das Acetanilid, und überhaupt die Säurederivate primärer aromatischer Amine, sich alkyliren lassen, wenn man sie in alkoholischer Lösung mit gleichen Molekülen eines Alkylhaloïds und Kalihydrats erwärmt.

Es vollzieht sich zum Beispiel die Bildung des Aethylacetanilids bei Anwendung von Bromäthyl nach folgender Gleichung:



31 g (1 Moleköl) Aetzkali wurden in einem Kolben in 300 g 95prozentigem Alkohol gelöst, und zu der kalten Lösung 75 g (1 Moleköl) fein gepulvertes Acetanilid zugegeben. Nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde dann der Kolben mit einem langen aufrechtstehenden Kühler verbunden, 65 g (etwas mehr als 1 Moleköl) Aethylbromid auf einmal zugeschüttet, und nun auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach sehr kurzer Zeit trat unter reichlicher Abscheidung von Bromkalium eine heftige Reaction ein. Als dieselbe nachgelassen hatte, wurde noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann erkalten gelassen und filtrirt. Das völlig neutrale Filtrat enthielt beträchtliche Mengen von Aethylacetanilid, die vom unverändert gebliebenen Acetanilid durch fractionirte Destillation leicht getrennt werden konnten.

Es versteht sich von selbst, dass die Abscheidung des Acetyl-derivates aus seiner alkoholischen Lösung nicht nötig ist, wenn es sich um die Gewinnung der freien secundären Base handelt. In diesem Falle genügt es, die vom Bromkalium abfiltrirte alkoholische Lösung wieder mit überschüssigem Alkali zu versetzen und die Verseifung durch Kochen des Gemisches zu Ende zu führen.

Durch diese Abänderung wird also das Hepp'sche Verfahren vereinfacht, indem die ganze Operation sich in derselben alkoholischen Lösung vollzieht und die Anwendung von metallischem Natrium vermieden wird. Leider sind aber die Ausbeuten an secundärer Base, wenigstens wenn man vom Acetanilid ausgeht, bei meinen ersten Versuchen keineswegs so befriedigend gewesen, als mit dem Hepp'schen Verfahren, indem sich immer ein Theil des Acetanilids der Reaction entzog. Bei dem soeben beschriebenen Versuche mit Acetanilid und Bromäthyl bekam ich nur 41 pCt. der theoretischen Menge an Monoäthylanilin und bei anderen Versuchen noch weniger. Wendet man Jodäthyl statt Bromäthyl an, so scheint das Resultat etwas besser zu sein.

Ich bin gegenwärtig beschäftigt, gemeinschaftlich mit Hrn. P. Crépieux, diese Reaction genauer zu studiren und auf andere Körper auszudehnen. Wir haben schon constatirt, dass die Alkylierung des Formanilids viel leichter von Statten geht als diejenige des Acetanilids, und dass in diesem Falle fast theoretische Ausbeuten an Alkylformanilid erzielt werden. Dagegen scheint sich die Reaction bei den Acetderivaten des Benzidins und der Naphtylamine noch viel schwerer zu vollziehen als bei den entsprechenden Derivaten des Anilins.

Wir hoffen, nähere Angaben über die Anwendbarkeit dieses Verfahrens als Darstellungsweise secundärer aromatischer Amine, bald mittheilen zu können.

Genf. Universitätslaboratorium.