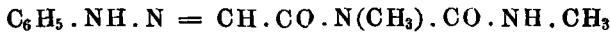


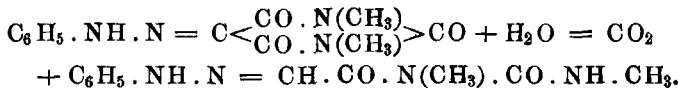
**Analysen:**

Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
N 23.93	24.02 23.62 pCt.

Den Analysen und Eigenschaften nach liegt ein dimethylirtes Ureid der Phenylhydrazidoglyoxylsäure der Formel



vor, entstanden nach der Gleichung:



Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

**659. Andreas Kossel: Ueber Abkömmlinge der Phenylamidoessigsäure.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat No. DCCCLXXIV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die Erfahrung hat gelehrt, dass zu manchen Umsetzungen die Ester der Amidosäuren sich besser als die freien Amidosäuren herleihen.

Die Ester der Phenylamidoessigsäure sind zur Zeit noch unkannt.

Herr Prof. Tiemann hat mich veranlasst, einige dieser Ester darzustellen und sie auf ihre Reactionsfähigkeit zu prüfen.

Die zu den folgenden Versuchen benutzte Phenylamidoessigsäure C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH · NH<sub>2</sub> · CO<sub>2</sub>H habe ich nach der Vorschrift Tiemann's<sup>1)</sup> bereitet.

**Darstellung von Chlorhydraten der Phenylamidoessigsäureester.**

1 Theil Phenylamidoessigsäure wird in ca. 5 Theilen des bezüglichen Alkohols suspendirt, worauf man die Mischung mit Salzsäuregas sättigt. Die Phenylamidoessigsäure geht in dem Maasse, als die Esterifirung vorschreitet, unter Wärmeentwicklung in Lösung. Nach dem Erkalten bezw. vorsichtigem Eindampfen der Flüssigkeit scheidet sich das Chlorhydrat des gebildeten Phenylamidoessigsäureesters in

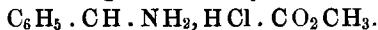
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 383 und XIV, 1969.

Krystallen aus. Die abfiltrirten Krystalle werden auf Thontellern zunächst an der Luft getrocknet und alsdann in einer geräumigen Schale unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt, um die anhaftende freie Salzsäure zu verjagen. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen weitere Krystallisierungen, und die Ausbeuten entsprechen bei richtigem Arbeiten nahezu den theoretischen.

Auf diesem Wege wurden die Chlorhydrate des Methyl-, Aethyl-, Amyl- und Allylesters der Phenylamidoessigsäure dargestellt; bei Darstellung des letzteren musste die Reaction durch Erwärmen unterstützt werden.

Die salzauren Ester der Phenylamidoessigsäure besitzen ein bedeutendes Krystallisierungsvermögen und zeigen einen scharfen Schmelzpunkt. Die Eigenschaften der einzelnen Ester sind die folgenden:

**Phenylamidoessigsäuremethylesterchlorhydrat,**

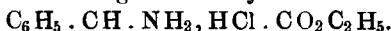


Krystallwarzen, Schmelzpunkt 224°, löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, unlöslich in Aether.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden		
C <sub>9</sub>	108	53.59	53.41	—	—
H <sub>12</sub>	12	5.95	6.16	—	—
N	14	6.95	—	7.17	—
Cl	35.5	17.62	—	—	17.71
O <sub>2</sub>	32	15.89	—	—	—
	201.5	100.00.			

**Phenylamidoessigsäureäthylesterchlorhydrat,**



Lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 197°, löslich in Wasser, Alkohol, schwerlöslich in Benzol, unlöslich in Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C <sub>10</sub>	120	55.68	55.68	—	—
H <sub>14</sub>	14	6.50	6.70	—	—
N	14	6.50	—	6.35	—
Cl	35.5	16.47	—	—	16.32
O <sub>2</sub>	32	14.85	—	—	—
	215.5	100.00.			

**Phenylamidoessigsäureallylesterchlorhydrat,**



fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in weissen, bei 220° sich bräunenden und bei 226° unter Zersetzung schmelzen-

den Krystallen. Die Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol, weniger leicht in Wasser, schwer in Benzol und nicht in Aether.

Chlorbestimmung:

Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N O <sub>2</sub> , HCl	Gefunden
Cl      15.60	15.46 pCt.

Phenylamidoessigsäureamylesterchlorhydrat,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH . NH<sub>2</sub> . HCl . CO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.

Weisse, bei 154° schmelzende Nadeln, löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, unlöslich in Aether.

Chlorbestimmung:

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N O <sub>2</sub> , HCl	Gefunden
Cl      13.70	13.20 pCt.

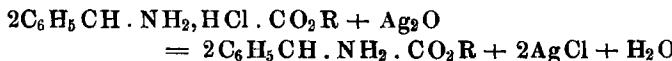
Abscheidung der freien Phenylamidoessigsäureester aus ihren Chlorhydraten.

Dieselbe muss mit Vorsicht geschehen, da die freien Ester durch überschüssiges Alkali, ja beim Erhitzen schon durch Wasser unschwer zersetzt werden.

Man operirt zweckmässig wie folgt:

Der salzsaure Amidoester wird in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Aether überschichtet. Man fügt darauf unter stetem Schütteln tropfenweise die zur Zersetzung erforderliche Menge concentrirter Kalilauge hinzu. Es scheiden sich dabei Oeltröpfchen ab, welche sofort vom Aether aufgenommen werden. Man extrahirt die wässerige Lösung dreimal mit Aether. Die vereinigten Aetherauszüge werden mit Baryumoxyd getrocknet. Kaliumhydrat darf man nicht anwenden, da dasselbe zersetzend wirkt. Nach mehrätigem Stehen destillirt man den Aether ab und gewinnt auf diese Weise die rohen Amidoester gewöhnlich in Form von Oelen.

Man kann die Amidoester aus ihren Chlorhydraten auch in Freiheit setzen, indem man die letzteren in Aether vertheilt und mit trockenem Silberoxyd schüttelt. Das auch bei dieser Umsetzung, wie die Gleichung:



ersehen lässt, gebildete Wasser wird der ätherischen Lösung ebenfalls am besten durch längere Berührung mit Baryumoxyd entzogen.

Die rohen Ester werden durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt; nur der Aethylester lässt sich auch bei gewöhnlichem Luftdruck nahezu unzersetzt übersieden.

Bei der einen oder anderen Destillation werden aber immer kleine Mengen der Ester unter Abspaltung der betreffenden Alkohole zersetzt, was zur Bildung eines eigenartigen Anhydrids der Phenylamidoessigsäure Veranlassung giebt.

Die Eigenschaften der von mir untersuchten freien Phenylamidoessigsäureester sind die folgenden:

**Phenylamidoessigsäuremethylester**,  $C_6H_5 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot CO_2CH_3$ , wird bei der Destillation in vacuo als hellgelbes Oel erhalten, das allmählich krystallinisch erstarrt. Der Körper krystallisiert aus Ligroin in langen, feinen, bei  $32^\circ$  schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, weniger leicht in Wasser und Ligroin, und zerfällt bei vierundzwanzigstündigiger Berührung mit Wasser in Phenylamidoessigsäure und Methylalkohol.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C <sub>9</sub>	108	65.45
H <sub>11</sub>	11	6.67
N	14	8.48
O <sub>2</sub>	32	19.40
	165	100.00.

**Phenylamidoessigsäureäthylester**,  $C_6H_5 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , ist ein bei  $257^\circ$  siedendes, hellgelbes Oel, welches von Wasser erst nach mehrätigigem Stehen in Phenylamidoessigsäure und Aethylalkohol zerlegt wird.

Bei dem Aufbewahren scheiden sich aus dem Ester kleine, weisse Krystalle ab, deren Menge aber selbst nach drei Monaten nicht genügend zugenommen hatte, um eine gründliche Untersuchung zu gestatten.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C <sub>10</sub>	120	67.04
H <sub>13</sub>	13	7.26
N	14	7.82
O <sub>2</sub>	32	17.88
	179	100.00.

**Phenylamidoessigsäureamylester**,  $C_6H_5 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot CO_2C_5H_{11}$ , wird bei der Destillation unter stark verminderterem Druck als wasserklares, specifisch schweres Oel erhalten, welches selbst beim Kochen mit Wasser nicht verseift wird. Bei langem Aufbewahren setzen sich daraus ebenfalls kleine Mengen weisser, bislang nicht näher untersuchter Krystalle ab.

## Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C <sub>13</sub>	156	70.56
H <sub>19</sub>	19	8.60
N	14	6.33
O <sub>2</sub>	32	14.51
	221	100.00.

**Phenylamidoessigsäureallyester**, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH.NH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, wurde auf die angegebene Weise aus seinem Chlorhydrat als wasserklares Oel gewonnen, dessen Eigenschaften denen der soeben beschriebenen Ester ähnlich sind. Ich habe noch nicht Zeit gefunden, diesen Ester zu analysiren.

**Phenylamidoessigsäureanhydrid,**  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

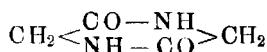
Wenn man Phenylamidoessigsäuremethylester längere Zeit im Schwefelsäurebade bei gewöhnlichem Luftdruck auf 160° erhitzt, so beginnt die Flüssigkeit plötzlich ruhig zu sieden, und unter Abspaltung von Methylalkohol scheidet sich ein fester, krystallinischer, wenig röthlich gefärbter Körper ab. Derselbe bildet sich in kleinen Mengen bei der Destillation von allen vier von mir dargestellten Phenylamidoessigsäureestern, er bleibt theils im Rückstande und setzt sich theils in Form weisser Krystallnadeln am oberen Ende des Siedekolbens ab.

Durch Waschen mit Aether gewinnt man diese Substanz als schneeweisses Krystallpulver, welches sich um 250° bräunt, bei 274° unter vollständiger Zersetzung schmilzt und sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur spurenweise löst.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen lassen ersehen, dass bei der Bildung dieses Körpers auf je ein Molekül Phenylamidoessigsäureester 1 Molekül Alkohol abgespalten worden ist.

Die Molekulargrösse der Verbindung konnte, da sie sich bei höherer Temperatur zersetzt, nicht durch Ermittelung ihrer Dampfdichte und auch nicht mit Hülfe des kryoskopischen Verfahrens bestimmt werden, da die Substanz von den leicht erstarrenden Lösungsmitteln wie Wasser, Benzol, Eisessig u. s. w. nicht aufgenommen wird.

Curtius<sup>1)</sup> hat beim Eindampfen einer wässerigen Lösung von Amidoessigsäureäthylester ein Anhydrid der Amidoessigsäure erhalten, für welches er die Formel:



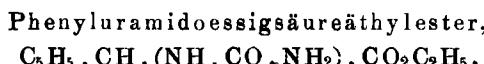
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 755.

aufstellt; der hohe Schmelzpunkt, sowie die Eigenschaften der soeben beschriebenen Verbindung, weisen darauf hin, dass sie analog constituit ist.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C <sub>16</sub>	192	72.18
H <sub>14</sub>	14	5.37
N <sub>2</sub>	28	—
O <sub>2</sub>	32	10.77
	266	—
	100.00.	—

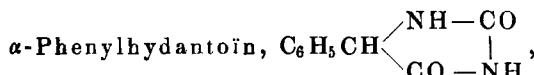
Um die Reactionsfähigkeit der Phenylamidoessigsäureester zu prüfen, habe ich den leicht zu erhaltenden Phenylamidoessigsäureäthylester der Einwirkung von Kaliumcyanat, Benzoylchlorid, Phenylsenföl, Carbanil, Chlorameisensäureäthylester und salpetriger Säure unterworfen und dabei die folgenden Resultate erhalten:



fällt als weisse Krystallmasse aus, wenn man in wässriger Lösung äquimolekulare Mengen von Phenylamidoessigsäureäthylesterchlorhydrat und Kaliumcyanat zusammenbringt. Die Verbindung schmilzt bei 139° und ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C <sub>11</sub>	132	59.46
H <sub>14</sub>	14	6.30
N <sub>2</sub>	28	12.61
O <sub>3</sub>	48	21.63
	222	—
	100.00.	—



bildet sich leicht, wenn man den Phenyluramidoessigsäureäthylester mit Kalilauge oder Amoniak verseift oder längere Zeit mit Wasser kocht. Das Reactionsproduct ist ein weisses, bei 178° schmelzendes Krystallpulver und identisch mit dem  $\alpha$ -Phenylhydantoïn, welches Pinner<sup>1)</sup> durch Verseifen des Phenylacetonitrilharnstoffs



erhalten hat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX und XXI, 2822.

Den Uebergang des  $\alpha$ -Phenylhydantoins in das entsprechende Pseudothydantoin habe ich nicht weiter verfolgt, da dieser Vorgang von A. Pinner<sup>1)</sup> genau und erschöpfend aufgeklärt worden ist.

**Phenylhippursäureäthylester**,  $C_6H_5CH \cdot (NHCO C_6H_5)CO_2C_2H_5$ , entsteht, wenn man die wässrige Lösung des Phenylamidoessigsäureäthylesterchlorhydrats mit Kalilauge übersättigt und die Flüssigkeit sofort mit Benzoylchlorid schüttelt, indem man darauf achtet, dass die Reaction alkalisch bleibt.

Weisse, bei  $84^0$  schmelzende, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle, sehr beständig gegen verdünnte Säuren, löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus durch Wasser wieder fällbar.

Elementaranalyse:

	Theorie			Versuch		
C <sub>17</sub>	204	71.73		71.89	71.41	—
H <sub>17</sub>	17	6.00		6.13	6.36	—
N	14	4.94		—	—	4.95
O <sub>3</sub>	48	17.33		—	—	5.16
	<hr/> 283 100.00.			<hr/>		

**Phenylhippursäure**,  $C_6H_5 \cdot CH \cdot (NHCO C_6H_5) \cdot CO_2H$ , bildet sich aus ihrem vorstehend beschriebenen Aethylester beim Verseifen mit Kalilauge.

Die Säure schmilzt bei  $174^0$ , löst sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser; ihre wässrige Lösung reagirt sauer. Das Silbersalz der Säure krystallisiert aus heissem Wasser in weissen Nadeln.

Elementaranalyse der freien Säure:

	Theorie			Versuch		
C <sub>15</sub>	180	70.59		70.63	—	—
H <sub>13</sub>	13	5.10		5.48	—	—
N	14	5.50		—	5.76	—
O <sub>3</sub>	48	18.81		—	—	—
	<hr/> 255 100.00.			<hr/>		

**Phenylthiouranilidoessigsäureäthylester**,  
 $C_6H_5 \cdot CH \cdot (NH \cdot CS \cdot NH C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$ ,

fällt aus der ätherischen Lösung des Phenylamidoessigsäureäthylesters, wenn man dieselbe unter Umrühren tropfenweise mit Phenylsenföl versetzt.

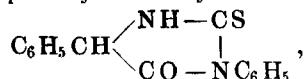
Weisse, bei  $162^0$  schmelzende Krystalle, löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether.

<sup>1)</sup> Siehe das zuletzt angeführte Citat.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C <sub>17</sub>	204	64.97	65.13	—	—
H <sub>18</sub>	18	5.73	5.80	—	—
N <sub>2</sub>	28	8.92	—	9.14	—
S	32	10.19	—	—	10.48
O <sub>2</sub>	32	10.19	—	—	—
	314	100.00.			

## Diphenylsulphydantoin,



entsteht, wenn man den vorstehenden Phenylthiouranilidoessigsäure-äthylester mit Säuren oder Alkalien versetzt.

Die Substanz schmilzt bei 233°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig löslich in Wasser.

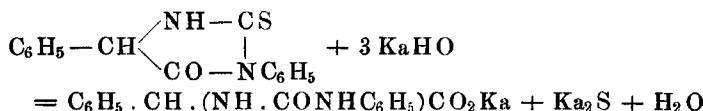
## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C <sub>18</sub>	180	67.17	67.55	—	—
H <sub>12</sub>	12	4.45	4.89	—	—
N <sub>2</sub>	28	10.45	—	10.83	—
S	32	11.94	—	—	12.20
O	16	5.99	—	—	—
	268	100.00.			

Die beschriebene Substanz ist ein wirkliches Sulphydantoin und verhält sich völlig verschieden von den Sulphydantoinen Liebermann's<sup>1)</sup>, welche nach der Formel  $\text{CH} \cdot \text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{NH}$   $\text{CO} \text{---} \text{NR}$  constituit, <sup>CH.R-S-C:NH</sup>

also Pseudosulphydantoine sind und demgemäß durch alkoholische Kalilauge in eine Thioglykolsäure, HS.RCH.CO<sub>2</sub>H, übergeführt werden.

Der oben angeführten Constitutionsformel entsprechend zerfällt das von mir dargestellte Diphenylsulphydantoin bei dem Erwärmen mit Kalilauge gemäß der Gleichung:



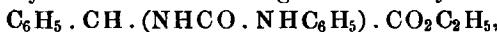
in das Kaliumsalz der Phenyluranilidoessigsäure und Schwefelkalium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1588; siehe auch Andreasch, diese Berichte XII, 1890.

Die später beschriebene Phenyluranilidoessigsäure, welche leicht auch auf einem anderen Wege erhalten werden kann, wird aus der alkalischen Lösung isolirt, indem man dieselbe behufs Entschwefelung mit Quecksilberoxyd schüttelt und die von Schwefelquecksilber und überschüssigem Quecksilberoxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuert. Die erhaltene Phenyluranilidoessigsäure schmolz genau bei 154°.

Ob und unter welchen Bedingungen das obige Sulphydantoïn in ein Pseudosulphydantoïn übergeht, habe ich bis jetzt nicht festgestellt.

**Phenyluranilidoessigsäureäthylester,**



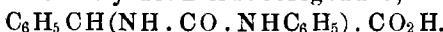
scheidet sich als schneeweisses, bei 165° schmelzendes Krystallpulver ab, wenn man äquimolekulare Mengen von Phenylamidoessigsäureäthylester und Carbanil in absolut ätherischer Lösung zusammenbringt.

Die Substanz löst sich in heissem Alkohol, wenig in Wasser und nicht in Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>17</sub>	204	68.46	68.20	—
H <sub>18</sub>	18	6.04	6.37	—
N <sub>2</sub>	28	9.40	—	9.66
O <sub>3</sub>	48	16.10	—	—
	298	100.00.		

**Phenyluranilidoessigsäure,**



Diese bereits erwähnte Verbindung bildet sich auch, wenn man ihren soeben beschriebenen Aethyläther mit verdünnter Kalilauge verseift. Die Verbindung schmilzt bei 154° und löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>15</sub>	180	66.67	66.40	—
H <sub>14</sub>	14	5.18	5.52	—
N <sub>2</sub>	28	10.37	—	10.60
O <sub>3</sub>	48	17.78	—	—
	270	100.00.		

**Aethylurethanophenylessigsäureäthylester,**



entsteht, wenn man in ätherischer Lösung Phenylamidoessigsäureäthylester (2 Mol.) und Chlorameisensäureäthylester (1 Mol.) zusammen-

bringt, wobei sich das Chlorhydrat des ersteren ausscheidet, während das gebildete Urethan in Lösung bleibt. Der Aetherrückstand wird aus Benzol und darauf durch Ueberschichten einer concentrirten, absolut alkoholischen Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser umkrystallisiert.

Lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt  $54^{\circ}$ , löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Elementaranalyse:

	Theorie			Versuch		
C <sub>13</sub>	156	62.15		62.30	61.92	—
H <sub>17</sub>	17	6.77		7.00	6.96	—
N	14	5.58		—	—	5.80
O <sub>4</sub>	64	25.50		—	—	5.88
	<hr/> 251 100.00.			<hr/>		



Bei Einwirkung starker Kalilauge wird der soeben beschriebene Ester unter Bildung von Phenylamidoessigsäure zerlegt, bei sehr vorsichtigem Verseifen mit verdünnter Kalilauge gelingt es indessen, nur das Aethyl der an Kohlenstoff gebundenen Carboxäthylgruppe durch Kalium zu ersetzen.

Die aus der alkalischen Lösung durch sorgfältiges Neutralisiren mit Schwefelsäure abgeschiedene Säure löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser, kaum in Ligroin. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aether und Ligroin gewinnt man sie in Krystallwarzen, welche bei  $155^{\circ}$  schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie			Versuch		
C <sub>11</sub>	132	59.19		59.19	—	—
H <sub>13</sub>	13	5.83		6.01	—	—
N	14	6.28		—	6.62	—
O <sub>4</sub>	64	28.70		—	—	—
	<hr/> 223 100.00.			<hr/>		

Einwirkung von salpetriger Säure auf den Methyl- und Aethylester der Phenylamidoessigsäure.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Ester der Phenylamidoessigsäure sollten Phenyl diazoestere entstehen, welche den von Curtius<sup>1)</sup> dargestellten Diazoestern,  $\begin{array}{c} \text{N} \\ || \\ \text{CH}—\text{CO}_2\text{R} \end{array}$ , analog constituiert sind.

<sup>1)</sup> Dissertation. München 1886.

Ich bin bei den betreffenden Versuchen zunächst der von Curtius für die Bereitung von Diazoessigester gegebenen Vorschrift gefolgt.

Es wurde z. B. salzsaurer Phenylamidoessigsäuremethyl-ester in wenig Wasser gelöst und dazu die genau entsprechende Menge von Natriumnitrit gebracht, wobei keinerlei Reaction eintrat. Die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit wurde alsdann mit Aether überschichtet und tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das sich abscheidende Oel wurde bei gelindem Schütteln sofort von dem darüber stehenden Aether aufgenommen. Nach Abheben der Aetherschicht setzte ich von Neuem Aether und verdünnte Schwefelsäure hinzu und wiederholte diese Operationen, so lange noch Reaction eintrat. Die vereinigten Aetherauszüge wurden nach dem Waschen mit Natronlauge und Wasser mit Chlorcalcium geschüttelt und schliesslich drei Tage lang bei Wintertemperatur mit Chlorcalcium in Berührung gelassen. Beim Abdunsten des Aethers blieb ein gelb gefärbtes Oel zurück, dass im Vacuumexsiccatore nach längerer Zeit krystallinisch erstarrte. Die sorgfältig isolirten Krystalle wurden durch den bei 48° liegenden Schmelzpunkt und die Elementaranalyse als Mandelsäuremethylester<sup>1)</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH.OHCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, erkannt.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C <sub>9</sub>	108	65.06
H <sub>10</sub>	10	6.02
O <sub>3</sub>	48	28.92
	166	100.00.

Der Phenylamidoessigsäureäthylester wurde unter gleichen Bedingungen in Mandelsäureäthylester umgewandelt.

Die obigen Versuche beweisen keineswegs, dass bei den obigen Reactionen Phenyldiazoessigester überhaupt nicht entstehen, deuten aber darauf hin, dass diese Körper, wenn sie sich bilden, äusserst leicht durch Wasser zersetzt werden. Ich habe mich daher bemüht, bei weiteren Versuchen den voraussichtlich zersetzen Einfluss des Wassers noch mehr auszuschliessen.

#### Phenylamidoessigsäureäthylesternitrit, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH.NH<sub>2</sub>.HNO<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Aequimolekulare Mengen von Phenylamidoessigsäureäthylesterchlorhydrat und Silbernitrit wurden in trockenem Aether suspendirt und geschüttelt. Nach mehreren Tagen beginnt die Umsetzung und kommt nach längerer Zeit zu Ende. Das Reactionsproduct muss mit viel Aether behandelt werden. Beim Verdunsten des Aethers krystal-

<sup>1)</sup> Siehe Zincke und Breuer, diese Berichte XIII, 636.

lisirt das entstandene Nitrit in kleinen weissen Nadeln, welche bei 59° schmelzen, sich leicht in Wasser und Alkohol, aber schwer in Aether lösen. Bei Schmelztemperatur zersetzt sich das Nitrit unter Abgabe von Stickstoff, ebenso unter starkem Aufbrausen beim Behandeln mit Säuren.

Die salpetrige Säure ist in Lösungen des Salzes unschwer durch Jodzinkstärkelösung und Schwefelsäure nachzuweisen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>10</sub>	120	53.10	53.21	—
H <sub>14</sub>	14	6.19	6.41	—
N <sub>2</sub>	28	12.39	—	12.18
O <sub>4</sub>	64	28.32	—	—
	226	100.00		

Bei Versuchen, diesem Nitrit vorsichtig Wasser zu entziehen, habe ich bislang wohl gelbe Oele, die noch Stickstoff enthielten, nicht aber einen gut charakterisierten Phenyl diazoessigester erhalten.

Die Versuche sollen nach dieser Richtung fortgesetzt werden.

---

Die Phenylamidoessigsäure enthält wie die Mandelsäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Die Mandelsäure ist von Lewkowitsch<sup>1)</sup> in zwei entgegengesetzt optisch active Isomere zerlegt worden. Versuche, auf analogen Wegen eine Spaltung der Phenylamidoessigsäure in zwei optisch active Isomere zu erreichen, haben bis jetzt nicht zum Ziele geführt und sollen daher mit den Estern der Phenylamidoessigsäure wiederholt werden.

---

#### 660. Fr. Heusler: Ueber die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Diazoamidoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Göttingen.]

(Eingegangen am 24. December.)

Nachdem O. Wallach und ich vor längerer Zeit<sup>2)</sup> gezeigt hatten, dass bei der Darstellung des Fluorbenzols aus Benzoldiazopiperidid und Fluorwasserstoffsäure als Nebenproduct Phenyläther entsteht, wurde der Wunsch rege, die Diazoamidoverbindungen durch glatt verlaufende Reactionen in Phenyläther und seine Homologen überzu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1565 und 2722.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 243, 220.