

0.1220 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 751 mm). — 0.1399 g Sbst.: 15.2 ccm N (15°, 748 mm). — 0.0790 g Sbst.: 0.0618 g BaSO₄. — 0.0954 g Sbst.: 0.0781 g BaSO₄.

C₁₃H₁₅O₄N₃S. Ber. N 13.62, H₂SO₄ 31.71.

Gef. » 12.63, 12.66, » 32.86, 32.85.

Daß aber tatsächlich ein schwefelsaures Salz des Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazins vorlag, geht aus Folgendem hervor. Etwas des Salzes wurde mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Im Destillat schwammen nach Benzaldehyd riechende Öltropfen, die sich auf Zusatz von Hydrazinsulfatlösung in Benzaldazin verwandelten. Etwas des Salzes wurde mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und überschüssiges Ammoniak hinzugefügt, wobei es sich gelb färbte. Abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt des Körpers lag bei 131°, während umkrystallisiertes Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin bei 133–134° schnilzt. Das Filtrat gab nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Bariumchloridlösung einen Niederschlag von Bariumsulfat.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

505. Gustav Heller: Über Anhydrierung von Acylamino-carbonsäuren.

[Mitteilung aus dem Laborat. für angew. Chem. der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1913.)

Im Anschluß an frühere Versuche¹⁾ möge zunächst über die bei *m*-Aminosäuren gemachten Erfahrungen berichtet werden. Die größte Wahrscheinlichkeit für den Eintritt einer Kondensation wurde bei der *m*-Amino-mandelsäure vermutet. Diese Verbindung aus der zugehörigen Nitrosäure herzustellen, ist C. Beyer²⁾ nicht gelungen; doch liegt das nur an der leichten Löslichkeit. Die Isolierung bietet keine Schwierigkeit, wenn man mit Eisenvitriol und Baryt reduziert und nachher den Überschuß des letzteren genau mit Schwefelsäure ausfällt. Kondensations-Erscheinungen bei der Säure und ihren Acylderivaten konnten aber nicht beobachtet werden, ebensowenig bei der *m*-Aminophenyl-essigsäure. Es wurde deshalb zur Zimtsäure-Reihe übergegangen, die bekanntlich bei den *ortho*-Verbindungen durch leichte

¹⁾ B. 43, 2576, 2578 [1910]; 46, 281, 290 [1913].

²⁾ J. pr. [2] 31, 392 [1885].

Bildung von Chinolin-Derivaten ausgezeichnet ist. Dabei ergab sich nun die überraschende Tatsache, daß bei der Benzoylierung der *m*-Amino-zimtsäure in soda-alkalischer Lösung eine unlösliche Substanz entstand, welche nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als gemischtes Anhydrid jener Säure und der Benzoesäure angesehen werden muß. Diese Bildungsweise unter solchen Versuchsbedingungen ist meines Wissens bisher noch nicht beobachtet worden; am nächsten kommt die von Einhorn und Seuffert¹⁾ festgestellte Entstehung von [Benzoyl-salicylsäure]-benzoesäure-anhydrid bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Salicylsäure in Pyridin und von [Cinnamoyl-salicylsäure]-zimtsäure-anhydrid unter der Einwirkung von Zimtsäurechlorid bei denselben Bedingungen.

Die Erklärung für den Vorgang ist wohl die folgende. Es ist verschiedentlich beobachtet worden, daß bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf wäßrige, alkalische Lösungen oder bei Gegenwart von tertiären Basen sich Benzoesäure-anhydrid bildet²⁾, und dessen primäre Entstehung unter der Einwirkung von Wasser wird leicht verständlich unter Berücksichtigung der Staudingerschen³⁾ Erklärung der Wirkungsweise des Acylchlorids, durch Addition von Wasser an 2 Mol. Chlorid und Abspaltung von Salzsäure.

Das gemischte Säureanhydrid bildet sich dann in den angezogenen Fällen, weil es gegenüber den einfachen Anhydriden eine bevorzugte Bildungstendenz besitzt. [*m*-Benzoylamino-zimtsäure]-benzoesäure-anhydrid gibt, wie bisher alle hierhergehörigen Substanzen, mit Phenylhydrazin sehr leicht in der Kälte das Hydrazid.

In analoger Weise resultierte aus *p*-Amino-benzoesäure in sodaalkalischer Lösung mit Benzoylchlorid [*p*-Benzoylamino-benzoesäure]-benzoesäure-anhydrid, wodurch eine frühere vorläufige Angabe richtig gestellt wird⁴⁾; durch Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht *p*-Benzoylamino-benzoesäure-phenylhydrazid.

Nach diesen Erfahrungen über die bisher nicht beobachtete Bildungsfreudigkeit, Krystallisationsfähigkeit und Beständigkeit gemischter Säureanhydride schien es notwendig, die Substanz nochmals zu untersuchen, welche früher von W. Tischner und mir⁵⁾ beim Erhitzen der *p*-Benzoylamino-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid erhalten und als *p*-Benzoylamino-benzoesäure-cycloid bezeichnet worden war; sie ist in Alkali bei gewöhnlicher Temperatur nicht löslich und gibt beim Erhitzen Essigsäure-anhydrid ab, welches als Krystalllösungsmittel angesehen wurde. Auffallenderweise gibt die Verbin-

¹⁾ B. 43, 2988 [1910].

²⁾ B. 34, 2070, 2072 [1901].

³⁾ B. 44, 1640 [1911].

⁴⁾ B. 46, 281, letzte Zeile [1913].

⁵⁾ B. 43, 2578 [1910].

dung, wie wiederholt festgestellt wurde, mit Phenylhydrazin weder *p*-Benzoylamino-benzoesäure-phenylhydrazid, noch auch Acet-phenylhydrazid, ein Verhalten, welches mit beiden Symbolen nicht gut in Einklang steht. Zu der Formel eines [*p*-Benzoylamino-benzoesäure]-essigsäure-anhydrids stimmen die früher mitgeteilten Analysenzahlen gleich gut, auch stehen damit die Molekulargewichts-Bestimmungen in Übereinstimmung.

Aus *p*-Benzoylamino-zimtsäure wurde beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid die analoge, auch gut krystallisierte und beständige Verbindung erhalten; da auch sie mit Phenylhydrazin unter Wasseraufnahme reagiert, so hat man einstweilen die Wahl, entweder anzunehmen, daß gemischte Säureanhydride mit Phenylhydrazin nicht notwendig unter Bildung von Säurehydraziden zu reagieren brauchen, oder daß in den beiden Verbindungen ein anderer Typ vorliegt.

Jedenfalls ist darauf hinzuweisen, daß Essigsäure-anhydrid nicht nur Ringschluß herbeiführen kann, wie beim Übergang der Benzoyl-anthranilsäure in Benzoyl-anthranil, oder einfache Säureanhydride bildet, wie schon von Anschütz¹⁾ festgestellt ist. Letztere Reaktion erfolgt auch sehr glatt beim Erhitzen der *o*-Benzoylamino-zimtsäure und zwar schon im offenen Kolben unter Rückfluß. Unter denselben Bedingungen und ebenso glatt können sich also gemischte, gut krystallisierte Acetanhydride bilden, deren Reindarstellung nach den bisherigen Erfahrungen²⁾ in den meisten Fällen Schwierigkeiten bietet.

Es ist dann noch zu erwähnen, daß bei der Benzoylierung der *o*-Amino-zimtsäure und der *m*-Amino-benzoesäure in soda-alkalischer Lösung labile, unlösliche Substanzen entstehen, welche sich nicht ohne Veränderung umkrystallisieren lassen und keine Hydrazide geben.

Die früher wiederholt beobachtete³⁾ Bildung von pyridin-haltigen Verbindungen beim Benzoylieren in diesem Lösungsmittel wurde bei der *p*-Amino-hydrozimtsäure wiedergefunden, während die *p*-Amino-zimtsäure unter diesen Bedingungen anscheinend ein polymeres *N*-Benzoyl-pseudocarbostyryl gibt.

m-Amino-mandelsäure.

Die Darstellung der *m* Nitro-mandelsäure gestaltet sich einfacher folgendermaßen:

15 g *m*-Nitro-benzaldehyd werden in der dreifachen Menge Eisessig gelöst und unter Kühlung allmählich mit 7 g Cyankalium in der doppelten Menge Wasser versetzt. Nach vierstündigem Stehen wird das Nitril durch Zugabe von Wasser und Sodalösung ausgeschieden. Es wird mit Äther auf-

¹⁾ A. 226, 1 [1884].

²⁾ B. 34, 168 [1901].

³⁾ B. 43, 2575 [1910].

genommen, dieser mit wenig Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Der nicht krystallisierende Rückstand wird mit der 4–5-fachen Menge 23-prozentiger Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt, dann eingedampft, etwas Wasser zugegeben und nochmals eingedampft. Die Menge des krystallisierenden Rückstandes betrug 16 g. Durch Umkrystallisieren aus Äther und Ligroin erhält man die *m*-Nitro-mandelsäure vom Schmp. 119–120°.

5 g Nitrosäure werden in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 45 g Ferrosulfat und 62 g Barythydrat versetzt. Die Reduktion erfolgt schon bei Zimmertemperatur und wird durch gelindes Erwärmen vollendet. Aus dem Filtrat wird der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt, so daß das Filtrat frei von beiden Reagenzien ist, und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen eingedampft. Beim Stehen scheidet sich die *m*-Amino-mandelsäure in Krusten ab, die aus der vierfachen Menge Wasser umkrystallisiert werden. Die Verbindung schmilzt bei 131–132° unter Aufschäumen und bildet Nadelbüschel; sie ist in heißem Alkohol und Aceton leicht löslich, schwer in Benzol, Äther und Chloroform. Die im Vakuum getrocknete Substanz enthält 1 Mol. Wasser.

0.1448 g Stbst.: 0.2730 g CO₂, 0.0755 g H₂O. — 0.1333 g Stbst.: 8.9 ccm N (18.5°, 757 mm)

C₉H₉O₃N + H₂O. Ber. C 51.90, H 5.94, N 7.57.
Gef. » 51.74, » 5.80, » 7.66.

m-Benzoylamino-mandelsäure.

Das in Pyridin-Lösung mit überschüssigem Benzoylchlorid erhaltene Produkt ist amorph, wahrscheinlich infolge teilweiser Acylierung der Hydroxylgruppe, aber in Natriumcarbonat vollständig löslich.

In Soda-Lösung bildet sich ebenfalls nichts schwer Lösliches, und die Säure krystallisiert aus Aceton auf Zusatz von Benzol in Körnern, die bei 136–137° sintern, infolge Gehalts an Krystall-Lösungsmittel und bei 178° sich verflüssigen. Nach dem Trocknen bei 115° ist nur der hohe Schmelzpunkt zu beobachten. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther.

0.2072 g Stbst.: 9.75 ccm N (16°, 750 mm).

C₁₅H₁₃O₄N. Ber. N 5.17 Gef. N 5.41.

Auch bei der Acetylierung wurde nur ein soda-lösliches Produkt erhalten.

[*m*-Benzoylamino-zimtsäure]-benzoesäure-anhydrid,

C₆H₅.CO.NH.C₆H₄.CH:CH.CO.O.CO.C₆H₅.

2 g *m*-Amino-zimtsäure wurden in 30 g Wasser und 4 g calcinierter Soda gelöst, in Eis gestellt und 3 g Benzoylchlorid zugegeben.

Im Anfang wird die Kühlung beibehalten und später bei Zimmertemperatur gerührt bis zur Zerstörung des Chlorids und Abscheidung der krystallisierten Substanz; 0.9 g (Filtrat A). Diese ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Benzol und kann durch wiederholtes Lösen in wenig Aceton und Zugabe von Ligroin oder aus Aceton allein in Krystallkörnern erhalten werden, welche bei 148° zähflüssig schmelzen. Durch Erhitzen mit Natronlauge entsteht *m*-Benzoylamino-zimtsäure.

0.1488 g Sbst.: 0.4017 g CO₂, 0.0565 g H₂O. — 0.2044 g Sbst.: 7.1 ccm N (15°, 750 mm). — 0.1893 g Sbst.: 6.8 ccm N (16°, 751 mm).

C₂₃H₁₇O₄N. Ber. C 74.39, H 4.58, N 3.77.

Gef. » 73.62, » 4.22, » 4.01, 4.14.

0.4984 g in 13.5 g Aceton: 0.167° Siedepunktserhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 371. Gef. 379.

Die Substanz ist sehr stabil und wird von Ammoniak nur schwer angegriffen, auch kann sie aus kochendem, absolutem Alkohol in kleinen Mengen fast vollständig und nahezu rein zurückerhalten werden.

m-Benzoylamino-zimtsäure.

Wird aus dem Filtrat A durch Ansäuern gewonnen, ist leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigester, schwer in Benzol. Aus Essigester bilden sich Nadeln vom Schmp. 229°.

0.1988 g Sbst.: 9.5 ccm N (17°, 751 mm).

C₁₆H₁₃O₃N. Ber. N 5.24. Gef. N 5.47.

m-Benzoylamino-zimtsäure-phenylhydrazid.

0.2 g des gemischten Anhydrids wurden mit 1.5 g Phenylhydrazin geschüttelt, wobei Lösung und nach kurzer Zeit Krystallisation erfolgte. Die mit Essigsäure und Wasser isolierte Substanz ist leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in heißem Toluol und krystallisiert hieraus in Knollen vom Schmp. 197—199°. Gibt die Bülow'sche Reaktion.

0.0853 g Sbst.: 8.5 ccm N (19°, 754 mm).

C₂₂H₁₉O₂N₃. Ber. N 11.76. Gef. N 11.35.

[*p*-Benzoylamino-benzoesäure]-benzoesäure-anhydrid.

Die Darstellung erfolgte in derselben Weise wie die des Derivates der *m*-Amino-zimtsäure; die abgesaugte Substanz wird zweckmäßig nochmals mit viel Wasser angerührt und 12 Stunden stehen gelassen, wobei die Flüssigkeit schwach soda-alkalisch gehalten wird. Die isolierte und im Vakuum getrocknete Verbindung, deren Menge ca.

50 % der angewandten Amino-benzoesäure beträgt, wird in wenig Aceton gelöst und dann durch allmähliche Zugabe von Ligroin zur Abscheidung gebracht. Durch wiederholte Krystallisation werden feine Körner erhalten, welche bei 128° schmelzen, wieder fest werden und gegen 210° nochmals schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther.

0.2164 g Subst.: 8.3 ccm N (18.5° , 756 mm).

$C_{21}H_{15}O_4N$. Ber. N 4.06. Gef. N 4.40.

0.192 g Subst. in 13.4 g Aceton: 0.072° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 345. Gef. 340.

Durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge geht die Verbindung allmählich in Benzoylamino-benzoesäure über.

p-Benzoylamino-benzoesäure-phenylhydrazid.

0.5 g des Anhydrids wurden mit 5 g Äther übergossen und 0.2 g Phenylhydrazin zugegeben, wobei teilweise Lösung und Umsetzung erfolgte. Der Krystallbrei wurde nach 2 Stunden filtriert und mit Äther nachgewaschen. Durch Stehen mit sehr verdünnter Natronlauge wurde das Hydrazid gereinigt und aus Essigester krystallisiert. Feine Blättchen vom Schmp. 248° , welche die Säurehydrazid-Reaktion geben; die Substanz ist leicht löslich in Aceton und Eisessig, sehr schwer in Benzol.

0.0625 g Subst.: 6.8 ccm N (16.5° , 759 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 12.69. Gef. N 12.59.

[*p*-Benzoylamino-benzoesäure]-essigsäure-anhydrid.

Die früher als *p*-Benzoylamino-benzoesäure-cycloid beschriebene Substanz von der Formel $4 C_{14}H_{11}O_3N + C_4H_6O_3$ hatte folgende Analysenzahlen gegeben:

$C_{16}H_{13}O_4N$. Ber. C 67.81, H 4.60, N 4.95.

Gef. » 67.77, 67.93, » 4.78, 4.97, » 5.28.

0.2300 g Subst. in 14.3 g Aceton: 0.099° Erhöhung. — 0.4702 g Subst. in 14.3 g Aceton: 0.176° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 283. Gef. 278, 319.

0.8 g Substanz wurden mit 5 g Phenylhydrazin durchgerührt, wobei unter Erwärmung Umsetzung stattfand. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit Essigsäure und Wasser verdünnt und filtriert (Filtrat A). Das ausgeschiedene Produkt war in Soda leicht löslich bis auf Spuren, die größtenteils unverändertes Anhydrid waren. Die aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern erhaltene Substanz zeigte das Verhalten der *p*-Benzoylamino-benzoesäure. Das Filtrat A wurde im

Vakuum eingedunstet und enthielt anscheinend kein Acetyl-phenylhydrazin.

Die Umsetzung mit der Base findet auch statt, wenn man die Substanz in Äther suspendiert und die berechnete Menge Phenylhydrazin zugibt. Auch so wurde kein Hydrazid erhalten.

p-Benzoylamino-zimtsäure.

Die Substanz entsteht bei der Benzoylierung sowohl in Soda, wie in ätzalkalischer Lösung. Charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes in Wasser und die damit in Zusammenhang stehende schwere Aufnahmefähigkeit der freien Säure von verdünnter Soda und Natronlösungen. Man erhält deshalb auch aus stark alkalischen Lösungen die freie Säure¹⁾. Sie ist im allgemeinen schwer löslich, leicht in heißem Eisessig, woraus sie in feinen Blättchen oder als Krystallpulver sich ausscheidet; aus viel Aceton krystallisiert sie in Nadeln. Schmp. 274° unter Gasentwicklung. Wird von Salzsäure im Rohr erst bei 160° gespalten.

0.1557 g Sbst.: 0.4083 g CO₂, 0.0669 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 5.85 ccm N (14.5°, 759 mm).

C₁₆H₁₃O₃N. Ber. C 71.91, H 4.87, N 5.24.

Gef. » 71.52, » 4.77, » 5.44.

[*p*-Benzoylamino-zimtsäure]-essigsäure-anhydrid.

1 Tl. *p*-Benzoylamino-zimtsäure wird mit der 10-fachen Menge Essigsäure-anhydrid 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von viel Wasser bei Zimmertemperatur findet allmählich Krystallisation statt. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhält man die Verbindung in Körnern vom Schmp. 149°.

0.1489 g Sbst.: 0.3800 g CO₂, 0.0605 g H₂O. — 0.1519 g Sbst.: 0.3892 g CO₂, 0.0659 g H₂O. — 0.1486 g Sbst.: 6.2 ccm N (15.5°, 749 mm). — 0.1806 g Sbst.: 7.25 ccm N (14°, 750 mm).

C₁₈H₁₅O₄N. Ber. C 69.90, H 4.85, N 4.53.

Gef. » 69.60, 69.88, » 4.51, 4.82, » 4.79, 4.63.

Essigsäure-anhydrid konnte durch Abdestillieren bis 180° nach der früher²⁾ beschriebenen Methode isoliert und mit salzsaurer *p*-Amino-benzoesäure nachgewiesen werden. Die Substanz wird durch Kochen mit verdünnter Natronlauge nur allmählich gelöst, noch langsamer von verdünnter Soda und in das Natriumsalz der Benzoylamino-zimtsäure übergeführt. Ebenso scheidet sich nach kurzem Kochen mit Eisessig auf Zugabe von Wasser die Säure ab.

¹⁾ Vergl. A. 358, 371 [1908].

²⁾ B. 43, 2579 [1910].

1 g wurde mit 10 g Phenylhydrazin versetzt, wobei anscheinend Umsetzung eintrat, ohne daß Lösung erfolgte. Nach dem Verdünnen mit Essigsäure und Wasser resultierte nur Benzoylamino-zimtsäure. In der Mutterlauge war Acetyl-phenylhydrazin nicht vorhanden.

p-N-Benzoyl-pseudocarbostyrl.

Wird erhalten durch Benzoylieren von 1 Tl. *p*-Amino-zimtsäure in 10 Tln. Pyridin mit 2 Tln. Benzoylchlorid. Die Substanz wird nach Zugabe von verdünnter Salzsäure sehr bald krystallinisch und wurde mit Sodalösung gewaschen. Ausbeute: 1.55 Tle. Die Verbindung wird von allen Lösungsmitteln kaum aufgenommen und ließ sich nicht umkrystallisieren; sie schmilzt bis 285° nicht und wird von verdünntem Alkali in der Hitze anscheinend nicht verändert. Es dürfte ein Polymeres vorliegen.

0.2003 g Sbst.: 10.2 ccm N (15.5°, 752 mm).

C₁₆H₁₁O₂N. Ber. N 5.62. Gef. N 5.86.

[*o*-Benzoylamino-zimtsäure]-benzoesäure-anhydrid (?).

5 g *o*-Amino-zimtsäure wurden in 100 g Wasser und 10 g Soda gelöst, in Eis gekühlt und mit 8 g Benzoylchlorid gut durchgerührt. Dabei wurden 3.4 g soda-unlösliche Substanz erhalten (Filtrat A), die mit sehr verdünnter Soda nochmals durchgerührt und mit Wasser gut ausgewaschen wurde. Die schwach gelbe Substanz schmilzt nach vorherigem Sintern gegen 220° und ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, im übrigen ziemlich schwer; sie wird von verdünnter Soda beim Erhitzen sehr langsam, von verdünnter Natronlauge allmählich unter Bildung von Benzoylamino-zimtsäure gelöst, in die sie auch schon beim Umkrystallisieren übergeht. Der Stickstoffgehalt ist für ein gemischtes Anhydrid zu hoch und das Produkt wohl nicht ganz einheitlich.

0.1630 g Sbst.: 6.1 ccm N (16.5°, 752 mm).

Gef. N 4.31.

Das Filtrat A scheidet beim Ansäuern *o*-Benzoylamino-zimtsäure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 262° zeigte¹⁾.

Das Anhydrid geht beim Stehen mit Phenylhydrazin nur partiell in Lösung. Der gelöste Teil wurde nach 24 Stunden durch Essigsäure und Wasser ausgeschieden und erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Aceton als *o*-Benzoylamino-zimtsäure, ebenso der ungelöste Teil.

¹⁾ B. 38, 3423 [1905].

[*o*-Benzoylamino-zimtsäure]-anhydrid.

Die Kondensation erfolgt bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen der Säure mit der 6-fachen Menge Essigsäure-anhydrid. Die mit Wasser isolierte und mit Sodalösung behandelte Substanz wird am besten durch wiederholte Krystallisation aus Essigester rein in feinen Nadelbüscheln vom Schmp. 194—195° erhalten. Sie ist in Chloroform und Benzol schwer löslich, leicht in Aceton und Alkohol und geht durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge allmählich in die Säure zurück. Durch Kochen mit Eisessig und Salzsäure bis zur Lösung bildet sich Carbostyryl, welches durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung ausgeschieden wurde und aus heißem Wasser krystallisierte.

0.1404 g Sbst.: 0.3816 g CO₂, 0.0616 g H₂O.. — 0.1319 g Sbst.: 6.4 ccm N (17°, 753.5 mm).

C₃₂H₂₄O₅N₂. Ber. C 74.41, H 4.65, N 5.42.

Gef. » 74.13, » 4.88, » 5.58.

p-Benzoylamino-hydrozimtsäure.

Die Säure entsteht beim Benzoylieren in Sodalösung, ist schwer löslich in heißem Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester, ziemlich schwer in heißem Wasser, leicht in Eisessig und krystallisiert aus 50-proz. Essigsäure in Blättchen vom Schmp. 194—195°. Sie wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht verändert.

0.1832 g Sbst.: 8.40 ccm N (16.5°, 751 mm).

C₁₆H₁₅O₃N. Ber. N 5.20. Gef. N 5.15.

p-Benzoylamino-hydrozimtsäure-Pyridin.

Entsteht beim Benzoylieren in Pyridinlösung und scheidet sich nach dem Ansäuern amorph ab, wird aber allmählich krystallinisch. Die Substanz ist im allgemeinen schwer löslich, leicht in heißem Eisessig, aus dem sie nach wiederholtem Krystallisieren in feinen Aggregaten erhalten wurde. Gegen 210° beginnt sie sich schwach zu färben und allmählich zusammen zu sintern und ist gegen 240° zähflüssig geschmolzen. Von verdünnter Natronlauge wird die Substanz bei einigem Kochen nicht gelöst.

0.1554 g Sbst.: 0.4121 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.1788 g Sbst.: 11.3 ccm N (15°, 750 mm).

2 C₁₆H₁₅O₃N + C₅H₅N. Ber. C 71.96, H 5.67, N 6.81.

Gef. » 72.32, » 6.31, » 7.27.

m-Amino-benzoesäure und Benzoylchlorid.

Werden 9 g *m*-Amino-benzoesäure in 150 g Wasser und 18 g calcinierter Soda mit 15 g Benzoylchlorid zuerst unter Eiskühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur gerührt, so bildet sich neben Benzoyl-

amino-benzoesäure in wechselnder Ausbeute ein soda-unlösliches, kristallinisches Produkt, welches leicht löslich in heißem Aceton, Alkohol und Eisessig ist, schwer in Benzol und Äther, ziemlich schwer in heißem Essigester. Es wird schon beim Umlösen aus viel kaltem Aceton und Zugabe von Ligroin größtenteils in Benzoylamino-benzoesäure übergeführt, die sich auch beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge allmählich bildet. Das Produkt ist anscheinend nicht ganz reines [*m*-Benzoylamino-benzoesäure]-benzoesäureanhydrid.

0.2679 g Subst. (bei 105° getrocknet): 10.7 ccm N (16°, 767 mm).

$C_{21}H_{15}O_4N$. Ber. N 4.06. Gef. N 4.69.

506. R. J. Manning und M. Nierenstein: Notiz zur Methoxyl-Bestimmung.

(Eingegangen am 11. Dezember 1913.)

Gelegentlich einer Untersuchung von Methoxyl-Derivaten, die uns zu niedrige Werte gaben, versuchten wir es durch Zusatz von Essigsäure-anhydrid¹⁾ und längeres Erhitzen²⁾ das Manko zu korrigieren. Wir erhielten so zwar bei dreitägigem Erhitzen von je 1½ Stunden die fehlende Methoxylmenge, doch stellten wir zur selben Zeit in andren Versuchen fest, daß Essigsäure-anhydrid und Jodwasserstoffsäure (Zeisel) unter denselben Bedingungen wägbare Jodsilbermengen liefern, so daß wir hiervon schon jetzt Mitteilung machen, um so den Fachgenossen dergleichen zeitraubende Erfahrungen zu ersparen.

Für unsere Blindversuche wurde der Apparat mit den vorgeschriebenen Mengen Jodwasserstoffsäure und Essigsäure-anhydrid beschickt, je 1½ Stunden erhitzt und des weiteren wie bei der Methoxyl-Bestimmung verfahren. Wir erhielten so in zwei Versuchen:

	I.	II.
am ersten Tag	0.0 g AgJ	—
» zweiten »	0.0312 » »	0.0157 g AgJ
» dritten »	0.0294 » »	0.0097 » »
» vierten »	—	0.0097 » »
» fünften »	0.0188 » »	0.0014 » »

Da es sich hier wahrscheinlich um die Bildung von Methyljodid handelt, so haben wir auch Dimethylanilin-Lösung nach den Angaben

¹⁾ Vergl. Herzig, M. 9, 544 [1898]. — Perkin, Soc. 83, 1370 [1903].

²⁾ Vergl. Herzig und Pollak, M. 29, 263 [1908].