Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der
Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Ueber die Reduction der m-Amidobenzoësäure;

von *Rudolph Bauer* und *Alfred Einhorn*.

(Eingelaufen am 1. November 1901.)

Meyenberg und der Eine von uns¹⁾ haben gezeigt, dass die o- und p-Amidobenzoësäure bei der Einwirkung von Natrium und Amylalkohol in die hexahydrirten Amidosäuren und in Hexahydrobenzoësäure übergehen, die Anthranilsäure gleichzeitig aber geringe Mengen Pimelinsäure liefert. Man durfte daher erwarten, dass die m-Amidobenzoësäure bei dem gleichen Prozesse in Hexahydro-m-amidobenzoësäure (I) und ebenfalls in Hexahydrobenzoësäure (II) übergehen würde, was auch in der That der Fall ist. Der Reactionsverlauf gestaltete sich im Gegensatz zu den Stellungsisomeren bei dieser Amidosäure jedoch wider Erwarten so mannigfaltig, dass ausser den genannten noch folgende vier Verbindungen erhalten wurden: m-Oxyhexahydrobenzoësäure (III), m-i-Amylamidobenzoësäure (IV), m-i-Amylamidohexahydrobenzoësäure (V) und m-Oxy-i-amybenzoësäure (VI).

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2466, 2829.

Aber nicht allein durch die grössere Anzahl von Reactionsproducten, welche sie giebt, unterscheidet sich die *m*- von den beiden anderen Amidobenzoësäuren, sondern auch dadurch, dass sie schon in äthylalkoholischer Lösung von Natrium angegriffen wird, wobei ebenfalls *m*-Amidohexahydrobenzoësäure, aber ausserdem nur noch eine einzige und zwar eine neue Verbindung, nämlich die *m*-Oxyäthylbenzoësäure (VII) entsteht, welche der *m*-Oxy-*i*-amylbenzoësäure entspricht.

Während bei diesem Processe freilich die Hauptmenge *m*-Amidobenzoësäure unangegriffen bleibt und die Ausbeute an *m*-Amidohexahydrobenzoësäure, die in amylalkoholischer Lösung etwa $\frac{1}{4}$ des Gewichtes des Ausgangsmaterials beträgt, auf die Hälfte zurückgeht, entsteht andererseits weit mehr *m*-Oxyäthylbenzoësäure, als von der entsprechenden *i*-Amylverbindung in Fuselöllösung gebildet wird.

Die *m*-Amidohexahydrobenzoësäure zeigt in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den hexahydrirten Amidosäuren der anderen Reihen, die sich z. B. in ihrem hohen Schmelzp. 269° und der neutralen Reaction äussert, welche auf eine betainartige Structur hinweist. Cis-trans-Isomerie konnte bei ihr ebensowenig wie bei den isomeren Säuren beobachtet werden. Mit Mineralsäuren bildet sie zum Theil krystallisirende Salze, der Aethylester ist eine wasserlösliche Base, die sich leicht acyliren lässt, mit Cyansäure und Phenylsenföl in Reaction tritt und bei der Einwirkung von salpetriger Säure in den Ester der *m*-Oxyhexahydrobenzoësäure übergeht, die Coblitz und Einhorn²⁾ durch Reduction der *m*-Oxybenzoësäure schon früher erhalten haben.

Der Umstand, dass die Bildung der *Hexahydrobenzoësäure* und *m*-Oxyhexahydrobenzoësäure nur in amylalkoholischer, nicht aber in äthylalkoholischer Lösung beobachtet wurde, legt die Annahme, welche wir freilich einer besonderen experimentellen Prüfung bisher nicht unterzogen haben, nahe, dass die *m*-

²⁾ Diese Annalen **291**, 300.

Amidohexahydrobenzoësäure unter dem Einflusse der hohen Temperatur und der sonstigen Reactionsbedingungen befähigt wird, Ammoniak abzuspalten, dessen Entbindung während des Processes sich nachweisen lässt und dabei entweder in m-Oxyhexahydrobenzoësäure oder in Tetrahydrobenzoësäure übergeht, die im Verlaufe des Processes alsdann der Perhydrirung anheimfällt:

Die *m-i-Amylamidobenzoësäure* verdankt ihre Entstehung denselben Ursachen, welche z. B. zur Bildung der am Stickstoff i-amylirten Säuren bei der Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf die m-Amido-p-oxy- und die p-Amido-m-oxybenzoësäure geführt haben³⁾.

Nach Markownikoff⁴⁾ und Guerbet⁵⁾ bildet sich beim Erhitzen von Amylalkohol mit Natrium resp. Natriumamylat Isovaleriansäure. Als Zwischenproduct muss hierbei aber i-Valeralaldehyd entstehen, der in unserem Falle von der m-Amidobenzoësäure abgefangen und mit ihr die i-Amyliden-m-amidobenzoësäure von Schiff⁶⁾ bilden wird, die in der nächsten Phase des Processes dann zwei At. Wasserstoff addirt und in die *m-i-Amylamidobenzoësäure* übergeht.

Während es nicht gelingt, die *m-i-Amylamido-p-oxybenzoësäure* und die *p-i-Amylamido-m-oxybenzoësäure* in die Hexahydroverbindungen überzuführen, geht die *m-i-Amylamidobenzoësäure*, wovon wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, bei der weiteren Behandlung mit Natrium und Amyl-

³⁾ Diese Annalen **311**, 73.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3357.

⁵⁾ Compt. rend. **128**, 511.

⁶⁾ Diese Annalen **210**, 119.

alkohol in die *m*-*i*-Amylamidohexahydrobenzoësäure über, welche wir in Form ihres von geringen Beimengungen aber nicht vollständig befreiten Aethylesters abgeschieden und untersucht haben. Diese Vorgänge werden durch folgende Formeln interpretirt:

Es sei jedoch bemerkt, dass es recht wohl möglich ist, dass sich ein Theil der *m*-*i*-Amylamidohexahydrobenzoësäure auf dem Wege über eine Schiff'sche Base auch aus der *m*-Amidohexahydrobenzoësäure gebildet haben mag.

Unser besonderes Interesse hat die Ueberführung der *m*-Amidobenzoësäure in die *Oxyäthyl*- und *Oxyamylbenzoësäure* erregt, schon darum, weil uns kein Fall erinnerlich ist, dass in einem alkalischen Medium, noch dazu bei relativ niedriger Temperatur, das Alkyl aus einem Alkohol in den Kern einer aromatischen Verbindung eingetreten wäre und ferner deshalb, weil wir uns durch eigene Versuche davon überzeugt haben, dass weder die *m*-Amido- noch die *m*-Oxybenzoësäure, selbst beim längeren Erhitzen mit den concentrirtesten Natriumäthylat- resp. *i*-Amylatlösungen die geringste Veränderung erleiden. Es erscheint uns daher wahrscheinlich, dass die *m*-Amidobenzoësäure erst eine niedere Hydrirungsstufe erreicht haben muss, bevor sie, unter Wiederabspaltung des addirten Wasserstoffes, die Fähigkeit erlangt, eine Alkylgruppe und das Hydroxyl aufzunehmen, welch' letzteres sich wohl an die zuvor vom Stickstoff angenommene Haftstelle begeben dürfte.

Aus Mangel an Material ist es uns bisher leider nicht möglich gewesen, die Constitution der neuen Säuren sicher festzustellen, geschweige denn den offenbar recht complicirten Process aufzuklären, der zu ihrer Entstehung geführt hat. Immerhin gewinnt die Ansicht, dass die vorliegenden Verbindungen die Alkyl-(2)-oxy-(5)-benzoësäuren-(1) sind, an Wahrscheinlichkeit, wenn man die zunächst liegende Annahme, dass das Hydroxyl an die Stelle der Amidogruppe getreten ist, gelten lässt und sich erinnert, dass die Alkyle mit Vorliebe in die p-Stellung zum Hydroxyl in den Kern der Phenole eintreten, wie z. B. aus den Versuchen von Liebm ann⁷⁾ hervorgeht, der beim Erhitzen von Phenol mit i-Amylalkohol und Chlorzink p-i-Amylphenol dargestellt hat.

Die Oxyäthyl- und Oxy-i-amylbenzoësäure sowie ihre Ester sind gut krystallisirende Verbindungen. Letztere lösen sich in verdünnter Alkalilauge auf und lassen sich durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausfällen. Von der Oxyäthylbenzoësäure haben wir auch die Acetyl- und Benzoylverbindung dargestellt.

Unter allem Vorbehalt formuliren wir also:

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1842; ebenda **15**, 1990; vergl. auch Fischer und Grützner, ebenda **26**, 1646; Meissel, ebenda **32**, 2423 u. s. w.

Experimenteller Theil⁸⁾.

Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf m-Amidobenzoësäure.

In 500 cem siedenden Amylalkohol lässt man eine heisse Lösung von 20 g m-Amidobenzoësäure in 300 cem Amylalkohol in kleinen Portionen einfließen und trägt abwechselnd damit nach und nach 60 g Natrium in die Flüssigkeit ein. Wenn sich hierbei weisse Flocken eines Natriumsalzes ausscheiden, so stellt man den Säurezufluss so lange ab, bis das Salz durch das Natrium wieder in Lösung gebracht worden ist. In etwa drei Stunden ist die Reaction beendet und man versetzt die vollständig klare und zuvor auf etwa 100° abgekühlte Flüssigkeit nun mit dem gleichen Volumen Wasser und hebt den Amylalkohol, der noch einige Male mit Wasser durchgeschüttelt wird, ab.

Die wässrige alkalische Flüssigkeit wird nun auf dem Wasserbade stark eingedunstet, wobei sich der noch in Lösung befindliche Amylalkohol verflüchtigt und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert. Hierbei tritt der unangenehme Geruch nach höheren Fettsäuren auf und es scheiden sich die stickstofffreien Producte und das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche salzsaure Salz der m-i-Amylamidobenzoësäure ab, welche man abfiltrirt. Die saure Flüssigkeit wird dann noch wiederholt ausgeäthert, um alle stickstofffreien Substanzen zu entfernen, auf deren Verarbeitung weiter unten eingegangen werden soll.

Zur Isolirung der basischen Producte der Reaction wird die salzsaure Flüssigkeit zur Trockne eingedunstet und dann zur Trennung von Kochsalz mit absolutem Alkohol extrahirt. Beim Verdunsten desselben erhält man circa 18 g einer syrupösen Masse, welche beim Verweilen im Exsiccator zwar theil-

⁸⁾ Auszug aus der Dissertation von R. Bauer: „Ueber die Reduction der m-Amidobenzoësäure“, München 1900 (Kastner & Lossen).

weise erstarrt, aus der sich jedoch direct einheitliche salzsaure Salze nicht gewinnen liessen. Die Trennung gelang erst durch Veresterung der rohen salzsauren Salze der vorliegenden stickstoffhaltigen Säuren. Zu dem Zwecke werden dieselben in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols aufgelöst. Man sättigt die Flüssigkeit dann mit Salzsäuregas, kocht sie eine Stunde unter Rückfluss und dunstet ein, wobei die noch stark verunreinigten salzsauren Salze der Ester als dunkelbrauner Syrup zurückbleiben. Beim Auflösen derselben in Wasser erhält man eine dunkelbraune, trübe Flüssigkeit, die man durch Filtration klärt und von Beimengungen durch Extraction mit Aether befreit. Die nun heller gewordene Flüssigkeit wird unter Eiskühlung mit kohlen saurem Kali gesättigt, wobei sich die basischen Ester als hellbraunes Oel abscheiden. Dasselbe wird in ätherischer Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und bei 11 mm Druck destillirt, wobei zunächst bei 123° der m-Amido-hexahydrobenzoësäureäthylester und später bei 153—155° der m-i-Amylamidohexahydrobenzoësäureäthylester übergeht.

m-Amidohexahydrobenzoësäureäthylester,

20 g m-Amidobenzoësäure liefern etwa 5 g ihres hexahydrirten Aethylesters in Form eines farblosen, basisch riechenden Oeles, welches an der Luft allmählich gelb wird und leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform löslich ist. In Gegenwart von verdünnter Sodalösung ist der Ester gegen Kaliumpermanganat in der Kälte beständig.

Der Siedepunkt desselben wurde schon oben angegeben, seine Neigung, krystallisirende Salze zu bilden, ist sehr gering.

Das Platindoppelsalz scheidet sich aus Wasser in orangefarbenen Krystallkörnern ab und schmilzt unter Zersetzung bei 233°.

0,1776 g gaben 0,4091 CO₂ und 0,1599 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₇ NO ₂	
C	63,15	62,82
H	9,94	10,0

m-Benzoylamidohexahydrobenzoësäureäthylester,

Derselbe wurde aus seiner Muttersubstanz mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung dargestellt. Aus Ligroin scheidet er sich in farblosen, körnigen Gebilden ab, welche bei 105° erweichen und bei 111° vollständig geschmolzen sind. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Gasolin, in den übrigen gebräuchlichen Solventien jedoch löslich.

0,1854 g gaben 0,4745 CO₂ und 0,1311 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₂₁ NO ₃	
C	69,82	69,80
H	7,63	7,85

m-Chloracetylamidohexahydrobenzoësäureäthylester,

Er entsteht bei fünfstündigem Kochen des Amidoesters mit Chloracetylchlorid in Benzollösung und hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels in Form einer dunkelbraunen, zähflüssigen Masse, die auf Zusatz von Aether allmählich erstarrt und dann aus Alkohol in farblosen, kleinen Nadeln krystallisiert, die bei 115° schmelzen.

0,1866 g gaben 0,1063 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₈ NO ₃ Cl	
Cl	14,34	14,08

m-Uraminohexahydrobenzoësäureäthylester,

1 g m-Amidohexahydrobenzoësäureester wurde in 5,86 ccm n-Salzsäure gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 0,47 g cyansaurem Kalium auf dem Wasserbade eingedunstet. Beim Extrahiren des Rückstandes mit Alkohol hinterblieb nun eine ölige Masse, welche bald erstarrte und sich aus Essigäther in farblosen Krusten abschied. Die Verbindung schmilzt bei 141° und ist in Wasser, Alkohol, Aceton und Benzol löslich.

0,1363 g gaben 0,281 CO₂ und 0,1026 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₃	Gefunden
C	56,07	56,23
H	8,41	8,36

m-Phenylthiouraminohexahydrobenzoësäureäthylester,

Wird 1 g Aminoester mit 0,79 g Phenylsenföl so lange auf Wasserbadtemperatur erwärmt, bis der Geruch des letzteren verschwunden ist, so erhält man die in der Ueberschrift genannte Verbindung zunächst in Form einer zähen Masse, die aber aus absolutem Alkohol in farblosen, glasglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 149° krystallisirt. Die Verbindung ist in Aether und Aceton leicht, hingegen nicht in Gasolin löslich.

0,2177 g gaben 0,4932 CO₂ und 0,1415 H₂O.

0,1289 g „ 10,8 ccm Stickgas bei 20° und 719 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	Gefunden
C	61,75	61,88
H	7,19	7,22
N	9,15	9,06

m-Amidohexahydrobenzoësäure,

Verseift man den Ester durch 12stündiges Kochen mit Wasser, so hinterbleibt die Säure beim Eindunsten als gelbliche Masse, die in Wasser leicht, in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton hingegen unlöslich ist; giebt man zu ihrer wässrigen Lösung einige Tropfen Alkohol und Aceton, so scheidet sie sich in kleinen Krystallkörnern ab, welche noch stark verunreinigt sind.

Das zur Analyse benutzte Präparat haben wir zweimal im Vacuum sublimirt, dann mit heissem Alkohol ausgewaschen und wiederholt, wie oben beschrieben, umkrystallisirt, wobei wir ein farbloses Krystallpulver erhielten, welches bei 268—269° schmilzt, das allen diesen Bemühungen zum Trotz jedoch noch nicht vollkommen rein war, wie die Analyse erkennen liess.

I. 0,1894 g gaben 0,4076 CO₂ und 0,1567 H₂O.

II. 0,1439 g „ 0,3089 CO₂ „ 0,1191 H₂O.

III. 0,2061 g „ 18,2 ccm Stickgas bei 19° und 723 mm Druck.

	Berechnet für C ₇ H ₁₃ NO ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	58,73	58,69	58,55	—
H	9,99	9,19	9,19	—
N	9,79	—	—	9,64

Da die Säure gegen Lackmus neutral reagirt, dürfte sie wohl eine betainartige Constitution haben.

Das *salzsaure Salz*,

hinterbleibt beim Eindunsten der Säure mit Salzsäure und krystallisirt aus absolutem Alkohol auf Zusatz von Aether in weissen Blättchen, die bei 156° schmelzen.

0,1685 g gaben 0,1313 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl$	
Cl	19,22	19,26

Das *Platindoppelsalz*,

scheidet sich nach dem Einengen der mit Platinchlorid versetzten Lösung des salzsauren Salzes beim Erkalten ab. Aus Wasser erhält man es in orangegelben, prismatischen Krystallen, welche bei 239° unter Schwärzung und Zersetzung schmelzen.

0,2462 g, bei 105° getrocknet, gaben 0,069 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	
Pt	27,97	28,02

Die Ueberführung der m-Amidohexahydrobenzoësäure in die entsprechende Oxsäure ist uns nicht auf directem Wege, sondern erst durch Vermittelung des Esters gelungen und war auch in diesem Falle mit so grossen Verlusten verbunden, dass wir aus 8 g Amidoester schliesslich nur 1 g m-Oxyhexahydrobenzoësäure erhielten.

Lässt man die berechnete Menge Natriumnitrit allmählich zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des m-Amido-hexahydrobenzoësäureäthylesters fliessen und erwärmt, so scheidet sich ein gelbgrünes Oel ab, welches man in Aether aufnimmt und das beim Schütteln mit Soda hellgelb wird. Kocht man dasselbe etwa 16 Stunden mit Wasser und dunstet die zuvor mit Thierkohle behandelte Flüssigkeit ein, so erhält man einen dunkelbraunen Syrup, der beim Verweilen im Exsiccator nach und nach erstarrt. Extrahirt man ihn nun mit kochendem Benzol, so bleiben schmierige Producte zurück und es geht *m-Oxyhexahydrobenzoësäure* in Lösung, welche sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in kleinen, farblosen Krystallkörnern abscheidet, die bei 125,5° schmelzen und sich leicht mit der von Coblitz und Einhorn durch Reduction der m-Oxyben-

zoëssäure erhaltenen Säure, deren Schmelzpunkt einige Grade höher (132°) angegeben wurde, identificiren liessen.

0,1276 g gaben 0,2715 CO₂ und 0,0965 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₁₂ O ₃	Gefunden
C	58,33	58,03
H	8,33	8,40

m-*i*-Amylamidobenzoëssäure,

Salzsaures Salz. Wie schon erwähnt, scheidet sich das schwer lösliche salzsaure Salz dieser Säure aus der vom Amylalkohol befreiten alkalischen Flüssigkeit, welche die Rohproducte der ursprünglichen Reactionsmasse enthält, beim Ansäuern mit Salzsäure ab. Zur Trennung von Beimengungen wird es mit Aether gewaschen und dann aus viel heissem Wasser umkrySTALLISIRT, wobei es in kleinen, fettglänzenden, schuppigen KrySTALLen erscheint, die bei 257° schmelzen.

Das Salz ist schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether und Essigäther. Soda sowie Natronlauge lösen dasselbe leicht auf.

0,2252 g gaben 0,491 CO₂ und 0,1517 H₂O.

0,2253 g „ 0,4887 CO₂ „ 0,1509 H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₈ NO ₂ Cl	Gefunden
C	59,13	59,46 59,16
H	7,39	7,48 7,44

m-*i*-Amylamidobenzoëssäure. Säuert man die zuvor mit Soda versetzte Lösung des salzsauren Salzes mit Essigsäure an, so fällt die *m*-*i*-Amylamidobenzoëssäure als harzige Masse aus, die erst beim Reiben oder Waschen mit Wasser fest wird und sich aus Gasolin amorph abscheidet, sie erweicht bei 47° und

ist bei 54° vollständig geschmolzen. In den gebräuchlichen Solventien löst sie sich auf.

0,2207 g gaben 0,5619 CO₂ und 0,1631 H₂O.

0,2228 g „ 13,5 ccm Stickgas bei 13° und 723 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₉ H ₁₇ NO ₂	
C	69,56	69,43
H	8,21	8,21
N	6,76	6,81

m-Nitroso-*i*-amylamidobenzoësäure,

Fügt man zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der *m*-*i*-Amylamidobenzoësäure in der Kälte die molekulare Menge Natriumnitrit, so scheidet sich die Nitrosoverbindung in Flocken ab. Aus Benzol krystallisirt sie in gelblichweissen Blättchen, die bei 131—132° schmelzen, sie giebt die Liebermann'sche Reaction.

0,1637 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 11° und 728 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₃	
N	11,86	11,99

m-*i*-Amylamidohexahydrobenzoësäureäthylester,

5 g salzsaure *m*-*i*-Amylamidobenzoësäure wurden mit 15 g Natrium und 200 ccm Amylalkohol auf dieselbe Weise wie die *m*-Amidobenzoësäure reducirt, wobei nur insofern eine Abweichung nothwendig wurde, als man das in Amylalkohol zu schwer lösliche Salz direct in kleinen Portionen in die Flüssigkeit eintragen musste.

Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse geschah ebenfalls auf dem bei der *m*-Amidobenzoësäure angegebenen Wege, wobei die wässrige Lösung des mit Alkohol und Salzsäure veresterten Rohproductes beim Sättigen mit Pottasche den *m*-i-Amylamidohexahydrobenzoësäureäthylester abschied. Derselbe destillirt unter 11 mm Druck bei 153—155° als farbloses Oel und enthält, wie die Analyse erkennen lässt, noch geringe Mengen einer Verunreinigung.

0,1676 g gaben 0,4218 CO₂ und 0,1656 H₂O.

0,2804 g „ 15,8 ccm Stickgas bei 12° und 708 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₂₇ NO ₂	
C	69,71	68,64
H	11,2	10,98
N	5,81	6,22

Mit salpetriger Säure liefert der Ester in Form eines grünlichgelben Oels eine Nitroverbindung, welche die Liebermann'sche Reaction giebt.

Fügt man zur salzsauren Lösung des Esters Goldchlorid, so fällt das Golddoppelsalz sofort ölig aus und erstarrt nach einiger Zeit. Es konnte aus alkoholischer Salzsäure, nach Zugabe einiger Tropfen Wasser, beim Verreiben im Exsiccator in Form gelber Kryställchen erhalten werden; Schmelzp. 131°.

Der *m*-i-Amylamidohexahydrobenzoësäureäthylester wurde, wie wir schon Seite 330 erwähnten, auch bei der Aufarbeitung der Reactionsproducte der *m*-Amidobenzoësäure erhalten. Der so gewonnene Ester sott ebenfalls bei 153—155° unter 11 mm Druck und lieferte das Golddoppelsalz vom Schmelzp. 131°.

Einwirkung von Natrium und Aethylalkohol auf m-Amidobenzoësäure.

Nach mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen haben wir es am zweckmässigsten befunden, 20 g *m*-Amidobenzoësäure mit 90 g Natrium und 1100 ccm Alkohol, ähnlich wie es in amyloalkoholischer Lösung geschah, zu reduciren. Wird die Reac-

tionsmasse hernach mit Wasser verdünnt und der Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben, so tritt bei Zusatz von Salzsäure zur erkalteten alkalischen Flüssigkeit der unangenehme Geruch nach Fettsäuren auf und es scheiden sich die stickstofffreien Reactionsproducte ab, welche man in Aether aufnimmt. Dunstet man die saure Flüssigkeit nun ein und extrahirt den Rückstand mit absolutem Alkohol, so hinterbleibt beim Abdampfen des Lösungsmittels eine syrupöse Masse, aus der ohne Weiteres einheitliche Producte nicht zu isoliren waren, sie wurde daher in der zehnfachen Menge Aethylalkohol gelöst und durch Sättigen mit Salzsäure und einstündiges Kochen verestert. Die beim Abdestilliren des Alkohols restirenden Estersalze nahmen wir in Wasser auf und befreiten die zuvor filtrirte Lösung durch Extrahiren mit Aether von Verunreinigungen. Beim Sättigen der sauren Flüssigkeit mit Pottasche schieden sich nun die gewonnenen Ester als braunes, basisch riechendes Oel ab, welches in ätherischer Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und dann unter 11 mm Druck destillirt wurde, wobei der entstandene *m*-Amidohexahydrobenzoësäureäthylester bei 123° und der *m*-Amidobenzoësäureäthylester bei 157° überging.

Die Eigenschaften des *m*-Amidohexahydrobenzoësäureäthylesters, welcher, wie schon erwähnt, in äthylalkoholischer Lösung in geringerer Menge als wie in amylalkoholischer Lösung entsteht, sind schon im vorhergehenden Abschnitte beschrieben worden.

m-Amidobenzoësäureäthylester,

Derselbe stellt, wie schon Schiff⁹⁾ und G. Müller¹⁰⁾ angaben, ein farbloses Oel dar und lässt sich ausser durch Destillation vom hexahydrirten Ester auch durch Behandeln mit

⁹⁾ Diese Annalen **201**, 366.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1494.

Wasser trennen, in dem er, im Gegensatz zu letzterem, schwer löslich ist.

0,3192 g gaben 0,7682 CO₂ und 0,1981 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₁ NO ₂	
C	65,45	65,64
H	6,66	6,89

Das in wässriger Lösung dargestellte *Pikrat* des Esters scheidet sich aus alkoholischer Lösung in citronengelben Körnern vom Schmelzpt. 169° ab.

Lässt man zu einer eiskalten Lösung des salzsauren Salzes vom Ester tropfenweise Natriumnitrit fließen, so scheidet sich die *Diazoamidoverbindung*

als voluminöser, gelber Niederschlag aus; sie krystallisirt aus Alkohol in gelben, schuppenförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 146°. Griess¹¹⁾ hat für die in alkoholischer Lösung des Amidoesters mit salpetriger Säure dargestellte Verbindung den Schmelzpt. 144° angegeben und dieselbe in haarfeinen, gelben Nadeln erhalten.

Verarbeitung der stickstofffreien Producte, welche bei der Einwirkung von Natrium auf m-Amidobenzoësäure in amyl- und äthylalkoholischer Lösung entstehen.

1. Reaction in Amylalkohol.

Wie schon erwähnt, haben wir die stickstofffreien Producte, welche mit Salzsäure aus der wässrig-alkalischen Lösung der Reaktionsmasse in Freiheit gesetzt wurden, in Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels erhielten wir aus 20 g m-Amidobenzoësäure nur etwa 3 g eines dunkelbraunen Syrups, der nach etwa einem Jahre theilweise fest wurde. Wir lösten ihn in Natriumbicarbonat auf, wobei schmierige Verun-

¹¹⁾ Diese Annalen **117**, 11.

reinigungen zurückblieben, ätherten die Flüssigkeit aus und schieden nun durch fractionirte Fällung mit Salzsäure zwei Fractionen ab, die wiederum mit Aether isolirt wurden: die erste enthielt jetzt im wesentlichen *m*-Oxy-*i*-amylbenzoësäure und die andere ein Gemenge von Hexahydrobenzoësäure und *m*-Oxyhexahydrobenzoësäure.

m-Oxy-*o*-*i*-amylbenzoësäure,

Die erste Fraction der Fällung bildet einen braunen Syrup, aus dem sich allmählich Krystalle absetzen, die man von der syrupösen Mutterlauge abfiltrirt, sie scheiden sich aus Benzol in farblosen, glänzenden Schuppen vom Schmelzpt. 177° ab.

0,1834 g gaben 0,4649 CO₂ und 0,1266 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	
C	69,23	69,13
H	7,69	7,67

Die Verbindung ist leicht in Alkohol, Aether und Essigäther löslich; leider stand uns von derselben die zur eingehenden Untersuchung nothwendige Menge nicht zur Verfügung.

Aethylester,

Wird die Säure in der zehnfachen Menge Alkohol aufgelöst und die Flüssigkeit nach dem Sättigen mit Salzsäure noch eine Weile gekocht, so hinterbleibt beim Eindunsten der Aethylester, welcher in ätherischer Lösung mit Soda behandelt wird und nach dem Entfernen des Lösungsmittels allmählich erstarrt. Er scheidet sich aus Gasolin in haarförmigen, seidenglänzenden Krystallen ab, die bei 75° schmelzen, in Natronlauge ist er

löslich und fällt in Folge seiner Phenolnatur beim Einleiten von Kohlensäure wieder unverändert aus.

0,1525 g gaben 0,3972 CO₂ und 0,1166 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₂₀ O ₃	
C	71,19	71,03
H	8,47	8,49

Hexahydrobenzoësäure und m-Oxyhexahydrobenzoësäure.

Mit der zweiten der oben erwähnten Fractionen, welche keine Neigung zur Krystallisation zeigte, wurde die syrupöse Mutterlauge der Oxy-*i*-amylbenzoësäure vereinigt.

Einen Theil dieser Fraction digerirten wir mit Aetzkalk und erhielten beim Eindunsten das Kalksalz der *Hexahydrobenzoësäure*, welches jedoch wahrscheinlich in Folge geringer Beimengungen anderer Salze nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Wir schieden aus dem festen Salz daher mit Salzsäure die freie Säure wieder ab und verwandelten sie nach Aschan's¹²⁾ vortrefflicher Vorschrift in das Amid, welches weder in den Eigenschaften noch im Schmelzpunkt den geringsten Unterschied zeigte von einem aus reiner Hexahydrobenzoësäure dargestellten Vergleichspräparate.

In dem noch übrig gebliebenen Theil der zweiten Fraction haben wir *m-Oxyhexahydrobenzoësäure* nachgewiesen. Zu dem Zweck wurde die syrupöse Masse zunächst in bekannter Weise esterificirt, wobei ein Gemenge roher Aethylester resultirt, welches zwischen 140° und 150° unter 11 mm Druck als farbloses Oel überdestillirt. Dasselbe haben wir in ätherischer Lösung mit Natrium gekocht, hierbei entsteht unter Wasserstoffentwicklung ein gelblich gefärbtes Natriumsalz, aus dem sich mit verdünnter Schwefelsäure der *m*-Oxyhexahydrobenzoësäure-äthylester als gelbes Oel abscheiden lässt. Derselbe ist gegen Kaliumpermanganatlösung beständig und reagirt in bekannter

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2344.

Weise mit Beckmann'scher Mischung. Durch Kochen mit Wasser wurde er verseift, wobei er in die m-Oxyhexahydrobenzoësäure übergeht, welche die bekannten Eigenschaften dieser Säure zeigte und aus Benzol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 125° erhalten wurde.

2. Reaction in Aethylalkohol.

m-Oxy-*o*-äthylbenzoësäure,

Wenn die Reactionsflüssigkeit, welche bei der Einwirkung von Natrium auf m-Amidobenzoësäure nach Entfernen des Alkohols hinterbleibt, mit Salzsäure angesäuert und dann mit Aether extrahirt wird, so nimmt dieser eine dunkelbraune, syrupöse Masse auf, welche nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels bei längerem Aufbewahren theilweise fest wird. Zur Reinigung wird dieselbe in verdünnter kalter Soda gelöst, wobei harzige Verunreinigungen zurückbleiben, die in geringer Menge auch in die alkalische Lösung gehen und daraus durch Extraction mit Aether entfernt werden. Säuert man hierauf mit Salzsäure an, so fällt die m-Oxyäthylbenzoësäure als Oel aus, welches innerhalb einiger Tage erstarrt, sie wird dann zwei Mal aus wenig Eisessig und schliesslich unter Zusatz von Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt, wobei farblose, seidenglänzende, lange Nadeln erhalten werden; Schmelzp. 172° .

Die Säure ist leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform und Eisessig, schwer in Wasser und Benzol und nicht in Gasolin löslich.

0,2148 g	gaben	0,5139 CO_2	und	0,1208 H_2O .
0,2064 g	„	0,4945 CO_2	„	0,1145 H_2O .
0,188 g	„	0,4478 CO_2	„	0,1054 H_2O .
0,2321 g	„	0,5522 CO_2	„	0,1283 H_2O .

	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$		Gefunden		
C	65,06	65,24	65,34	64,96	64,89
H	6,02	6,24	6,16	6,23	6,14

Bei der Molekulargewichtsbestimmung, welche unter Benutzung des Landsberger'schen Apparates ausgeführt wurde, ergaben 0,5292 g Substanz in 20,97 g Aether eine Siedepunkterhöhung von 0,335°.

	Berechnet	Gefunden
M	166	159

Methylester. Die Säure geht in methylalkoholischer Lösung bei der Einwirkung von Salzsäure leicht in den Ester über, welcher nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibt. Zur Reinigung wird er in ätherischer Lösung mit Soda behandelt, wobei er als weiche, allmählich erstarrende Masse erhalten wird. Aus Gasolin krystallisirt der Ester in farblosen, dünnen Tafeln; Schmelzp. 71°.

0,1041 g gaben 0,2519 CO₂ und 0,0148 H₂O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$	Gefunden
C	66,66	66,0
H	6,66	6,92

Aethylester. Derselbe wird wie der Methylester dargestellt und scheidet sich aus Gasolin in farblosen, haarförmigen Krystallen ab. Schmelzp. 96°.

0,2054 g gaben 0,5109 CO₂ und 0,1357 H₂O.

0,194 g „ 0,4832 CO₂ „ 0,129 H₂O.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$	Gefunden	
C	68,04	67,84	67,93
H	7,21	7,34	7,39

Beide Ester lösen sich in verdünnter Natronlauge auf und fallen beim Einleiten von Kohlensäure wieder aus.

m-Benzoyloxy-o-äthylbenzoësäure,

Schüttelt man 0,5 g m-Oxyäthylbenzoësäure in 20 procentiger Natronlauge unter Kühlung mit 0,6 g Benzoylchlorid bis Lösung erfolgt ist und säuert dann mit Salzsäure an, so erhält man einen weissen Niederschlag, den man mit heissem Wasser auskocht, wobei Benzoësäure entfernt wird und die m-Benzoyloxy-o-äthylbenzoësäure zurückbleibt. Dieselbe krystallisirt nach Zugabe von Wasser zur alkoholischen Lösung in farblosen Blättchen, Schmelzp. 177°; in Chloroform und Aether sowie in verdünnter Soda ist sie leicht löslich.

0,174 g gaben 0,4518 CO₂ und 0,0842 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	
C	71,11	70,82
H	5,18	5,38

m-Acetyloxy-o-äthylbenzoësäure,

Giebt man zur Lösung von 1 g Oxyäthylbenzoësäure in 15 g Essigsäureanhydrid 0,4 ccm concentrirte Schwefelsäure und giesst die Masse nach etwa einer halben Stunde in Wasser, so scheidet sich die Acetylverbindung in Flocken ab, sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, Schmelzp. 145° und ist in Soda löslich.

0,1119 g gaben 0,2616 CO₂ und 0,0587 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	
C	63,46	63,76
H	5,76	5,96

Die Versuche, welche bezweckten die Säure durch Oxydation über die Acetylverbindung in die 4-Oxyphthalsäure überzuführen, mussten wir aus Mangel an Material leider einstellen.