

	Berechnet	Gefunden
C	53.03	52.90 pCt.
H	3.86	4.24 »

Auch Acetylchlorid setzt sich mit Nitrosophenolnatrium um. Die entstehende Verbindung ist aber weniger beständig als die oben erwähnten und noch nicht näher untersucht worden.

Vom Mononitrosoresorcin wurden auch bereits einige Aether gewonnen, dieselben sind aber noch nicht analysirt und sollen die betreffenden Producte bei anderer Gelegenheit beschrieben werden. Die Darstellung des Mononitrosoresorcinnatrium, das von A. Fèvre¹⁾ zuerst erhalten worden ist, lässt sich besonders bequem in der Weise vollziehen, dass man concentrirte alkoholische Lösungen von 1 Molekül Natriumalkoholat und 1 Molekül Resorcin in einer Porzellanschale mischt und unter beständigem Umrühren 1 Molekül Amylnitrit in die Lösung giesst. Nach wenigen Augenblicken erstarrt die ganze Masse und braucht nur zerrieben und durch Waschen mit Aether vom anhaftenden Amylalkohol befreit zu werden, um für Zwecke der Umsetzung brauchbar zu sein.

106. Hugo Schiff: Ueber Oxalamidosäuren.

(Eingegangen am 22. Februar: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der von Kretschy (Monatshefte 1884, 28) gelieferte Nachweis, dass die bei Oxydation von Kynurensäure entstehende Säure identisch ist mit *o*-Benzamoxalsäure, sowie die Thatsache, dass dieselbe Säure aus Carbostyryl (Friedländer und Ostermeier)²⁾, aus Acetyltetrahydrochinolin (L. Hoffmann und W. König)³⁾, aus Indoxylsäureäther (Baeyer)⁴⁾ erhalten wurde, und die Wahrscheinlichkeit, dass sie sich auch bei Oxydation anderer hierher gehöriger Körper bilden werde, lassen es wünschenswerth erscheinen, Oxalamidosäuren und ihre Derivate, als Vergleichsobjekte, nach einer einfacheren Methode darzustellen, als die zu Anfang vorigen Jahres von Griess (diese Berichte XVI, 336) kurz angedeutete Methode der Darstellung der *m*-Benzamoxalsäure. Nachfolgende sich auf diesen Gegenstand beziehende Notizen sind Bruchstücke einer bereits vor Jahresfrist begonnenen Arbeit, welche ich dann, wegen Umbau des Laboratoriums, habe längere Zeit unterbrechen müssen.

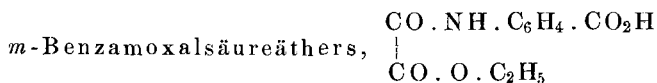
¹⁾ Compt. rend. 96, 790 und diese Berichte XVI, 1101.

²⁾ Diese Berichte XV, 332.

³⁾ Diese Berichte XVI, 734.

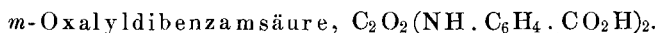
⁴⁾ Diese Berichte XV, 778.

Oxaläther mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols versetzt, löst beim Erwärmen *m*-Amidobenzoësäure leicht auf. Lässt man die Lösung kurze Zeit rückfliessend kochen, so erstarrt sie beim Erkalten zur Krystallmasse, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol farblose glänzende Nadeln ergibt. Mit Furfurol geben sie keine rothe Reaction mehr, woraus zu schliessen ist, dass die Verkettung mittelst der Amidogruppe stattgefunden hat. Die Analyse führt zur Formel des

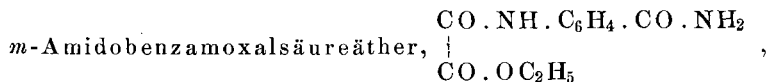


Die Verbindung schmilzt bei 225° , aber ehe sie noch völlig geschmolzen ist, beginnt bereits ein Theil wieder zu erstarren und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse. Es bleibt ein nur schwachgefärbter, in Alkohol nur noch sehr wenig löslicher, nicht ohne Zersetzung schmelzender Körper, welcher sich leicht in concentrirter Schwefelsäure löst und durch Wasser unverändert gefällt wird. Bei Bildung dieses Körpers destillirt zugleich eine farblose Flüssigkeit. Die Erwartung, dass sich unter Abscheidung von Alkohol die Verbindung

$\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die wirkliche Oxalamidobenzoësäure, bilden werde, fand sich nicht bestätigt. Die Flüssigkeit erweist sich als reiner Oxaläther und der weisse Körper zerfällt beim Kochen mit Kalilauge allerdings in Oxalat und Amidobenzoat, aber die Analyse deutet auf die Formel der



Die Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Benzamoxal-säureäther führt nicht glatt zum Benzamoxamid, sondern es bilden sich noch andere Verbindungen, welche mich bis jetzt das Benzamoxamid noch nicht rein erhalten liessen. Aber in den Benzoësäure-antheil kann leicht eine Amidogruppe eingeführt werden, wenn man *m*-Amidobenzamid auf weingeistigen Oxaläther reagiren lässt. Der



krystallisirt aus Alkohol in Büscheln von kleinen weissen Nadeln, welche bei 191.5° schmelzen. Beim Ueberhitzen dieses Aethers oder besser beim Erhitzen desselben mit überschüssigem Amidobenzamid entsteht daraus das

m-Oxalyldibenzamsäure diamid, $\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$, als ein kaum krystallinisches, weisses, unschmelzbares, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur äusserst wenig lösliches Pulver.

Wird mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnter Malonsäureäther mit *m*-Amidobenzoësäure einige Stunden rückfliessend erhitzt, so entstehen gleichzeitig beide den Oxalsäurederivaten entsprechende Verbindungen. In geringer Menge scheidet sich die

Malonyldibenzamsäure, $C_3H_2O_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$,

bereits während des Kochens als blendend weisses Krystallpulver ab. Beim Verdampfen des alkoholischen Filtrats und Umkrystallisiren des Rückstandes erhält man als Hauptprodukt der Reaktion silberglänzende Nadeln des

m-Benzammalonsäureäthers, $CH_2 \begin{matrix} \text{CO} \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \\ \text{CO} \cdot OC_2H_5 \end{matrix}$,

welche bei 172—173° schmelzen. Bei derselben Temperatur erstarrt auch die Masse auf's Neue, indem Malonsäureäther abdestillirt und sich Malonyldibenzamsäure bildet.

Die beim Schmelzen dieses Aethers, sowie der entsprechenden Oxalverbindung zu beobachtenden Erscheinungen sind fast genau dieselben, welche Kretschy (a. a. O. p. 26) für die geschmolzene *o*-Benzamoxalsäure beschreibt und die dabei stattfindende Umsetzung dieser Letzteren ist wohl eine der Umsetzung der Aether entsprechende. Amidosalicylsäure (1, 2, 5) giebt mit Oxaläther ebenfalls einen krystallisirten Aether einer gepaarten Oxalsäure.

Weniger leicht und weniger glatt verläuft die Einwirkung von Oxaläther auf Amidosäuren der Fettreihe. Alanin löst sich langsam aber reichlich in kochendem Oxaläther. Die erkaltete dickflüssige, etwas gefärbte Flüssigkeit durchzieht sich im Verlauf einiger Tage mit Krystallen. Wasser nimmt den flüssigen Antheil leicht auf und hinterlässt eine weisse Krystallmasse, welche aus heissem Wasser in langen dünnen, seideglänzenden Nadeln anschießt. Sie schmelzen bei 135—138°, doch nicht völlig constant, da sie sich beim Schmelzen theilweise zersetzen. Sie besitzen neutrale Reaction und bei der Zersetzung mit Kalilauge oder mit Salzsäure geben sie kein Alanin mehr, wohl aber Aethylamin. Weiterhin wurde dann auch mittelst vorgelegten Barytwassers dargethan, dass das Alanin vom Oxaläther unter schwacher Kohlensäureentwicklung gelöst wird. Die Nadeln sind kein Aethylamid, welches wesentlich andere Eigenschaften besitzt, aber die Analyse entspricht einem

Aethylimidodiäthyldioxamid, $C_2H_5N \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot NH \cdot C_2H_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot NH \cdot C_2H_5 \end{matrix}$.

Bei der systematischen Aufarbeitung der bei der Darstellung von Diäthyloxamid reichlich sich bildenden Nebenprodukte habe ich diese Verbindung nicht auffinden können.

Der in der wässrigen Lösung verbleibende Antheil des ursprünglichen Reaktionsproduktes bleibt beim Verdunsten als farblose, auch

nach Monaten und auch aus anderen Lösungsmitteln nicht krystallisirende Glasmasse zurück. Er ist eine starke Säure, welche die Carbonate leicht zersetzt und sehr lösliche Salze bildet. Durch Ueberführung in Baryumsalz wurde eine sehr geringe Menge freier Oxalsäure eliminirt; die Analyse des Salzes gab aber kein befriedigendes Resultat und machte den Eindruck, als ob es sich um ein nicht leicht zu trennendes Gemenge handele, welches jedenfalls der Hauptsache nach aus Oxalamidopropionsäuren besteht, da durch Spaltung mittelst Salzsäure wieder Oxalsäure und Alanin daraus erhalten werden kann.

Es sind diese Arbeiten seit Kurzem wieder aufgenommen worden und es wird gerade jetzt versucht, ob mit Bernsteinsäureäther oder mit Sebacylsäureäther leichter zu reinigende Produkte erzielt werden können. Mit höheren Amidosäuren scheint dies nicht zu gelingen. Asparaginsäure gab auch nach vieltägigem Kochen mit Oxaläther keine entsprechende und auch keine unter Abscheidung von Kohlensäure sich bildende Verbindung. — Die Lösung von Leucin findet unter allmählicher Entwicklung von Kohlensäure nur äusserst langsam statt (1 g in 10—12 Stunden) und führt zu einer gefärbten Flüssigkeit, woraus eine krystallisirte Oxalamidocaprionsäure bis jetzt nicht abgeschieden werden konnte. Hierher gehört auch die von A. Piutti im hiesigen Laboratorium untersuchte Phtalamidobenzoesäure (*Gazzetta chimica* XIII, 329), deren Verbindungen sich wohl leichter mittelst des Phtalsäureäthers erhalten lassen werden.

Florenz, Universitätslaboratorium.

107. W. Spring: Differentialdilatometer und dessen Anwendung bei Untersuchungen über die Entstehung der Alaune¹⁾.
(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich mich vor einiger Zeit²⁾ mit der Bestimmung der Ausdehnungscoefficienten der Alaune beschäftigte, bemerkte ich, dass, wenn man die krystallisirten Salze, ohne sie vorher einige Zeit erwärmt zu haben, anwendet, keine Uebereinstimmung in den Resultaten zu erzielen ist; von einer Bestimmung zur anderen gab derselbe Alaun Ausdehnungscoefficienten, die vom einfachen bis zum dreifachen und oft noch mehr hinaus unter einander abwichen. Erwärmt man aber die Salze vorher während einiger Stunden in einem Olivenölbad bei circa 50—60°, so hören die Schwankungen bei den Bestimmungen auf und

¹⁾ Ausföhrlich in den *Bulletins de l'Académie de Belgique* (3), T. VI, No. 12.

²⁾ Diese Berichte XV, 1254a.