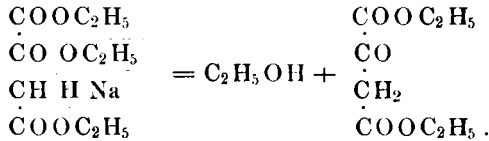


Bei dem in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche findet der Natriumessigester im Augenblicke seiner Entstehung keinen freien Essigester, dagegen einen Ueberschuss von Oxalester vor und die Reaction wird sich folgendermaassen vollenden:



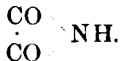
Es ist dies meines Wissens das erste Beispiel, dass sich zwei verschiedene Ester durch Natrium verketteten lassen, und es liegt nahe, durch Anwendung anderer Säureester diese Synthese von β -Keton-säureestern zu verallgemeinern. Ich bitte deshalb, mir diese bereits begonnenen Versuche, sowie die Untersuchung des Oxallessigesters für einige Zeit zu überlassen.

676. H. Ost und A. Mente: Ueber das Oxalimid.

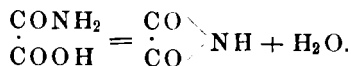
(Eingegangen am 21. December.)

Um zu Spaltungsproducten des Pyridins zu gelangen, haben wir u. a. salpetrige Säure auf Komenaminsäure (Dioxy-pyridincarbon-säure) einwirken lassen. Bei Gegenwart von Wasser tritt vollständiger Zerfall der Komenaminsäure zu Oxalsäure, Blausäure u. s. w. ein; wenn man dieselbe aber in Eisessig suspendirt und unter mässiger Abkühlung Salpetrigsäureanhydrid einleitet, so entsteht neben der in Lösung gehenden Oxalsäure ein krystallinischer, stickstoffhaltiger Körper in geringer Menge, welcher in Eisessig nur wenig löslich ist.

Das Krystallpulver wird durch kochendes Wasser zersetzt, lässt sich aber aus Wasser von 60° unverändert umkrystallisiren und besitzt die Zusammensetzung des bisher nicht bekannten Oxalimids



Es ist uns gelungen, denselben Körper von der Oxalsäure ausgehend zu gewinnen, und zwar aus Oxaminsäure durch Abspaltung von Wasser mit Phosphorpentachlorid:



Man stellt nach unseren Erfahrungen die Oxaminsäure am besten aus saurem Ammonoxalat dar. Man erhitzt unter gutem Durchrühren auf 140°, bis die Masse zähe wird, zieht mit Ammoniakwasser aus, führt in das schwer lösliche oxaminsaure Baryum über, dies mit Ammonsulfat in das Ammonsalz, dessen Lösung sich auf dem Wasserbade unzersetzt eindampfen lässt, und fällt kalt mit Salzsäure. Ausbeute bis 16 pCt. der Oxalsäure.

Aus der Oxaminsäure durch Erhitzen für sich oder mit Phosphor-pentoxyd erhielten wir das Imid nicht, wohl aber mit den Chloriden des Phosphors. 20 g Oxaminsäure, mit 50 g Penta- und 20 g Oxychlorid versetzt, entwickeln schon bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure, man erwärmt bis 80—90°, trägt die braune harzige Masse in Eiswasser ein, erwärmt dann auf 40°, filtrirt die gelösten harzigen Stoffe ab und zieht den Rückstand mit Wasser von 60° aus, woraus beim Erkalten das Oxalimid ziemlich rein auskrystallisirt. Durch Lösen in stark verdünntem erwärmtem Ammoniak, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Wasser kann es von etwa beigemengtem Oxamid getrennt und vollends gereinigt werden. Ausbeute 3 pCt. der Oxaminsäure.

Analysen.

I. 0.3202 g der aus Komenaminsäure dargestellten Substanz gaben 0.3935 g Kohlensäure und 0.0463 g Wasser: 0.3270 g gaben 56 ccm Stickstoff bei 20° t und 761 B.

II. 0.3785 g, aus Oxalsäure dargestellt, gaben 0.468 g Kohlensäure und 0.056 g Wasser; 0.161 g gaben 27.7 ccm Stickstoff bei 14° t und 750 B.

	Gefunden		Ber. für C ₂ O ₂ NH
	I.	II.	
C	33.52	33.72	33.80 pCt.
H	1.60	1.64	1.41 »
N	19.62	19.7	19.72 »

Oxalimid krystallisirt in schön ausgebildeten, stark glänzenden, farblosen, anscheinend monoklinen Prismen, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in heissem mehr, leichter in warmem Ammoniakwasser; es reagirt neutral.

Durch Kochen mit Wasser wird es rasch zersetzt unter reichlicher Bildung von Oxamid und Oxalsäure. Diese Zersetzung schien dafür zu sprechen, der Körper sei nicht Oxalimid, sondern das polymere Dioxaldiamid $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \vdots \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix}$; doch wäre alsdann ein Zerfall in gleiche Moleküle Oxamid und Oxalsäure zu erwarten, was nicht der Fall ist; mehrere Proben gaben, mit Wasser einige Zeit gekocht, 58.1 pCt., 34.1 pCt., 28.1 pCt. Oxamid neben 32.3 pCt., 52.7 pCt. resp. 63.8 pCt. Oxalsäure (berechnet für gleiche Moleküle: 62 pCt. Oxamid und 63.4 pCt. Oxalsäure; Oxamid wurde unter gleichen Be-

dingungen nicht merklich zersetzt). Zudem ist die Bildung von Oxamid auch aus Oxalimid so zu erklären, dass dieses mit Wasser zunächst Ammoniak abspaltet, welches sich mit noch unverändertem Oxalimid zu Oxamid vereinigt (s. u.). Da ausserdem die Entstehung eines Dioxaldiamids aus Komenaminsäure mittelst salpetriger Säure kaum zu deuten sein würde, so ist die Annahme, dass hier wirklich das einfache Oxalimid vorliegt, mehr als wahrscheinlich¹⁾.

Mit concentrirtem wässrigem Ammoniak übergossen, löst sich Oxalimid auf und scheidet sehr rasch Oxamid aus, analog der Umwandlung von Succinimid in Succinamid. Eine kalt gesättigte Lösung von Oxalimid, mit Quecksilberchlorid versetzt, giebt beim Stehen ein krystallinisches Quecksilbersalz, welches in Wasser unlöslich und analog dem Succinimidsalz nach der Formel $\begin{matrix} \text{CO} \\ \cdot \\ \text{CO} \end{matrix} \cdot \text{N} \cdot \text{Hg Cl}$ zusammengesetzt ist.

0.2045 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0.155 g Schwefelquecksilber; 0.323 g desselben Salzes gaben 0.152 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet
Hg	65.3	65.4 pCt.
Cl	11.6	11.6 »

Die Bildung von Oxalimid aus Komenaminsäure liefert einen weiteren Beitrag zu der Frage, ob die stickstoffhaltigen Derivate der Mekonsäure und Cumalinsäure Substitutionsproducte eines hydroxylhaltigen Oxypyridins $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{OH}$ oder eines imidhaltigen Pyridons $\text{C}_5\text{H}_4\text{O} \cdot \text{NH}$ sind. Während die Bildung einer Oxypyridincarbonsäure aus Chlorpyridincarbonsäure für das Vorhandensein eines Hydroxyls spricht²⁾, sprechen die von v. Pechmann, Lieben und Haitinger mitgetheilten Thatsachen und ebenso die Entstehung von Oxalimid aus Komenaminsäure zu Gunsten der letzteren Auffassung.

¹⁾ Auch hat es nicht gelingen wollen, diesen Körper aus Oxalsäure und Oxamid nach Analogie der Ureide zusammensetzen.

²⁾ Journ. für pr. Chem. XXIX, 64.