

Aus Vorstehendem ist ersichtlich, dass bei Darstellung von Azokörpern aus Dinaphtylamin die Anwesenheit eines α -Kerns in letzterem unter Umständen den Eintritt der Azogruppe in den α -Kern gestattet.

Nicht uninteressant erscheint auch die Bildung des Disazokörpers aus beiden Monoazoverbindungen, sowie die Ueberführung desselben in Azoazin und Eurhodin.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Charlottenburg.

**598. Wilhelm Wislicenus und Karl Spiro: Ueber die
Einwirkung von Anilin auf Oxalessigester
und Methyloxalessigester.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. December.)

Nach den bekannten Reactionen von L. Knorr¹⁾ und von Conrad und Limpach²⁾ lassen sich aus Acetessigester und Anilin leicht Derivate des α - resp. γ -Oxychinolins gewinnen. Dieselben Synthesen lassen sich auch bei andern β -Ketonsäureestern, wie z. B. beim Benzoylessigester³⁾, durchführen; dagegen liefert nach unsern Versuchen der Oxalessigester mit dem Anilin ein Product, welches der Chinolinreihe nicht angehört.

Wenn man die beiden Verbindungen mit einander mischt, bemerkt man eine starke Erwärmung und Trübung der Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Wasser. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt ein gelbes, dickflüssiges Oel, welches nach einiger Zeit wenige gelbe Krystalle absetzt, deren Menge um so grösser ist, je höher die Temperatur bei der Reaction gestiegen war. Diese Krystalle sind identisch mit einem unten zu beschreibenden Product.

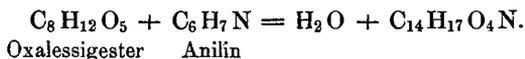
Um das Oel in möglichst reinem Zustande zu erhalten, verfahren wir folgendermaassen: Reiner Oxalessigester wurde zu 2 Theilen in einer in Eis stehenden Schale mit 1 Theil frisch destillirtem Anilin langsam versetzt, so dass jede Erwärmung unterdrückt wurde. Das ausgeschiedene Wasser wurde im Vacuum über Schwefelsäure entfernt, das Oel in Aether gelöst und mit sehr verdünnter Schwefelsäure und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 69 ff.

²⁾ Diese Berichte XX, 944.

³⁾ Diese Berichte XXI, 521.

darauf mit ebensolcher Natronlauge rasch geschüttelt. Dadurch konnte etwas unverändertes Anilin und etwas unveränderter Oxalessigester entfernt werden. Die durch trockene Filter mehrfach filtrirte ätherische Lösung wurde durch Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure von Aether befreit und hinterliess dann ein gelbliches Oel, welches auch bei langem Stehen keinen festen Körper ausschied. Mehr als ein Molekül Anilin nimmt der Oxalessigester in der Kälte nicht auf; alles überschüssige Anilin lässt sich aus der ätherischen Lösung des Reactionsproductes durch verdünnte Säuren ausschütteln. Es verläuft daher die Reaction analog der Bildung des β -Phenylamido- α -crotonsäureesters aus Acetessigester nach folgender Gleichung:



Das oben erwähnte möglichst gereinigte Oel ergab bei einer Stickstoffbestimmung den auf die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ stimmenden Stickstoffgehalt (5.4 pCt. statt der berechneten 5.3 pCt. Stickstoff). Die Verbindung möge als

Aniloxalessigester

bezeichnet werden. Es kommt ihr eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zu:



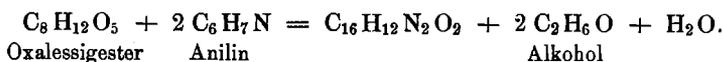
Dieser ölige Ester ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, in Alkohol und Aether löst er sich leicht. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Zum Erstarren lässt er sich nicht bringen; bei 10 mm Druck und einer nahe bei 200° gelegenen Temperatur destillirt er theilweise als gelbes Oel, welches jedoch in Folge einer gleichzeitigen ziemlich starken Zersetzung nicht rein ist. Beim Erwärmen mit Alkali und beim Einleiten gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in die ätherische Lösung spaltet sich sehr leicht Anilin ab.

Beim Erhitzen des Aniloxalessigesters wird Wasser und Alkohol abgespalten, es treten also wohl analoge Condensationen ein, wie sie von Conrad und Limpach (a. a. O.) beim β -Phenylamidocrotonsäureester beobachtet worden sind. Es gelang auch, zwei Körper aus den Condensationsproducten zu isoliren, von denen der eine (Schmelzpunkt 107—108°) die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_3$, der andere (Schmelzpunkt 212—213°) die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ zu haben scheint.

Die Ausbeute an diesen reinen Verbindungen ist aber so gering (sie beträgt nur Bruchtheile von Procenten), dass wir von einer näheren Untersuchung Abstand genommen haben ¹⁾.

Condensation von Anilin und Oxalessigester
bei höherer Temperatur.

Nach den Versuchen von Knorr (a. a. O.) verbinden sich Acetessigester und Anilin bei 110° zu dem Anilid der Acetessigsäure. Anders verhält sich unter den gleichen Bedingungen der Oxalessigester. Derselbe liefert, wie schon oben erwähnt wurde, beim Erwärmen mit Anilin immer einen gelben, sehr beständigen, krystallisirten Körper, der sich nach folgender Gleichung bildet:



Bei der Darstellung desselben muss man von reinem fractionirtem Oxalessigester ausgehen. Da der käufliche Oxalessigester wahrscheinlich etwas Oxalsäureester enthält, so bildet sich bei directer Anwendung desselben Oxanilid ²⁾, welches sich durch Umkrystallisiren nicht entfernen lässt und den Schmelzpunkt der gelben Verbindung bedeutend erniedrigt.

Am besten erhitzt man den Oxalessigester mit der 2 Molekülen entsprechenden Menge Anilin mehrere Stunden auf 130—150° im geschlossenen Rohr. Nach dem Erkalten ist der Inhalt zu einem Brei gelber Krystalle erstarrt, welche durch Waschen mit Aether von beigemengtem Oel befreit werden und nach viermaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein sind. Dann liegt der Schmelzpunkt bei 231—232°.

- I. 0.1351 g gaben 0.3616 g Kohlensäure und 0.0560 g Wasser.
- II. 0.1650 g gaben 0.4412 g Kohlensäure und 0.0720 g Wasser.
- III. 0.1313 g gaben 12.4 ccm Stickstoff bei 18° und 746 mm Druck.
- IV. 0.1335 g gaben 12.75 ccm Stickstoff bei 22° und 745.5 mm Druck.
- V. 0.1378 g gaben 12.6 ccm Stickstoff bei 15° und 746 mm Druck.

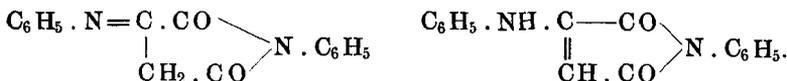
	Berechnet	Gefunden				
für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	72.7	73.0	72.6	—	—	— pCt.
H	4.5	4.7	4.7	—	—	>
N	10.6	—	—	10.6	10.6	10.5 >

¹⁾ Näheres findet sich in der Dissertation von K. Spiro, Würzburg 1889, »Beiträge zur Kenntniss des Oxalessigesters«.

²⁾ Die in den Lehrbüchern befindliche Angabe über den Siedepunkt des Oxanilids (320°) ist unrichtig. Dasselbe siedet erst über 360°.

Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, etwas leichter in heissem Eisessig, dagegen unlöslich in Wasser und in Aether.

Alle diese Eigenschaften deuten darauf hin, dass dieselbe identisch ist mit einem allerdings nicht sehr ausführlich beschriebenen Körper, welchen Reissert ¹⁾ beim Kochen der Dibrombernsteinsäure mit Anilin in wässriger Lösung und A. Michael ²⁾ beim Kochen der wässrigen Lösung des sauren brommaleinsäuren Anilins mit Anilin erhalten hat. Es kommt ihm eine der nachstehenden Constitutionsformeln zu:



Michael, welcher der letzteren den Vorzug giebt, nennt die Verbindung Phenylamidomaleinsäureanil.

Ein von uns angestellter Vergleich mit dem nach Reissert aus Dibrombernsteinsäure dargestellten Präparate bestätigte die Identität mit dem Oxalessigesterderivat.

Die Ausbeute an diesem Product beträgt etwa 60 pCt. vom angewandten Oxalessigester. In quantitativer Ausbeute kann man es aus dem oben erwähnten Aniloxalessigester gewinnen, wenn man denselben mit 1 Molekül Anilin auf 150° erhitzt. Ein auf diese Weise dargestelltes Präparat zeigte den Schmelzpunkt 232—233° und besass dieselbe Zusammensetzung.

Anilin und Methyloxalessigester.

Viel schwieriger als mit dem Oxalessigester verbindet sich Anilin mit dem Methyloxalessigester, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, welcher von dem Einen von uns und E. Arnold aus Oxalsäureester und Propionsäureester dargestellt worden ist ³⁾. Mischt man Methyloxalessigester mit der einem Molekül entsprechenden Menge Anilin, so tritt in der Kälte keinerlei Reaction ein. Erst beim Erwärmen macht sich durch eine Trübung der Flüssigkeit die Ausscheidung von Wasser bemerklich. Entfernt man dasselbe durch Erhitzen, so bleibt ein zähflüssiges gelbes Oel zurück — ohne Zweifel der Anilmethyloxalessigester.

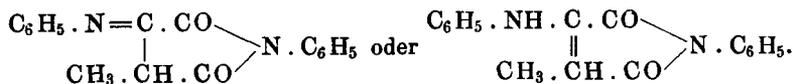
Wird hingegen Methyloxalessigester mit zwei Molekülen Anilin erhitzt, so destillirt zunächst Wasser ab, und erst, wenn die Temperatur auf 180° gestiegen ist, kann man das Abdestilliren von Alkohol aus

¹⁾ Diese Berichte XIX, 626.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1377.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 329.

dem Reaktionsgemisch bemerken. Der Rückstand erstarrt in der Kälte, wird dann mit Aether gewaschen und wiederholt aus Eisessig und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise glänzend goldgelbe, blättrige Kryställchen, welche das nächsthöhere Homologe des »Anilidomaleinsäureanils« sind:



0.2368 g gaben 0.6350 g Kohlensäure und 0.1117 g Wasser.

0.1078 g gaben 9.6 ccm Stickstoff bei 16° und 747 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C 73.4	73.1 pCt.
H 5.0	5.2 »
N 16.1	16.2 »

Die Ausbeute betrug 85 pCt. der Theorie. Der Körper ist in heissem Eisessig und Alkohol leicht löslich, in Wasser und Aether unlöslich. Er sintert bei 150° und schmilzt bei 158—160° zu einer rothgelben Flüssigkeit, welche leicht wieder erstarrt. Beim Erhitzen mit Natronlauge wird er unter Abspaltung von Anilin zersetzt.

599. Otto von der Pfordten: Zur Nomenclatur der anorganischen Verbindungen.

(Eingegangen am 27. December.)

Während die organische Chemie, in Uebereinstimmung mit ihrer vielbewunderten klaren und übersichtlichen Systematik auch eine im Allgemeinen trefflich durchgebildete Nomenclatur besitzt, haftet der Nomenclatur der anorganischen Körper noch viel Veraltetes und Traditionelles an. Dort haben wir es hauptsächlich mit Radicalen und substituierend eintretenden Atomen und Atomgruppen zu thun, deren Bezeichnungsweise zwar Gedächtnissache ist, nach deren Aneignung sich aber meist die Constitution des Körpers, sowie seine Analogien in einfacher Weise aus dem Namen desselben ergeben. In der anorganischen Chemie spielen die verschiedenen Verbindungsstufen der Elemente, häufig ungenauer Oxydationsstufen genannt, die Hauptrolle; ihre Bezeichnungsweise lässt aber die Klarheit, sowie besonders das Hervortreten der Analogien vermissen. Denn für die Benennung der bei den meisten Elementen vorkommenden verschiedenen