

282. Ossian Aschan: Zur Kenntniss der Oxanilsäure.

(Eingegangen am 23. Juni.)

1. Darstellung.

Die alte, von Laurent und Gerhardt, den Entdeckern der Oxanilsäure, herrührende Darstellungsweise¹⁾ giebt auch bei genauem Arbeiten eine wenig gute Ausbeute. Es sind hauptsächlich zwei Umstände, welche diese verringern, erstens, dass man beim Schmelzen des Anilins mit Oxalsäure eine verhältnissmässig hohe und schwer zu controllirende Temperatur anwenden muss, wodurch statt Oxanilsäure viel Oxanilid gebildet wird, und zweitens, dass die Isolirung der Säure auf der Anwendung des Calciumsalzes beruht, welches, einmal ausgeschieden, in kochendem Wasser ziemlich unlöslich ist; auch wirkt die nachher zugesetzte Schwefelsäure schwer auf die so erhaltenen, verdünnten Lösungen des Salzes ein. Durch folgende, etwas veränderte Darstellungsweise bekommt man bessere Ausbeuten.

20 g Anilin und 25 g wasserfreie Oxalsäure werden in einem Kolben im Oelbade erhitzt. Die Wasserabspaltung beginnt bald und ist bei 130—140° sehr lebhaft. Wenn die Temperatur innegehalten wird, so ist die Umsetzung beim Anwenden eines genügend grossen Oelbades nach 1 Stunde beendet. Das Product, welches fast vollkommen wasserlöslich ist, wird nach dem Erkalten pulverisirt und in 300—400 ccm Wasser auf einmal unter Kochen gelöst. Man filtrirt, wenn nöthig, heiss und lässt erkalten. Hierbei scheidet sich das saure Anilinsalz der Oxanilsäure in grossen, schwach gelbgefärbten Blättern ab, die nach dem Filtriren und Waschen mit kaltem Wasser fast frei von Oxalsäure sind. Aus 20 g Anilin erhält man 24 g des trockenen Salzes.

Zur Abscheidung der freien Säure erhitzt man eine Mischung von 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1.2 aus 1 Volum concentrirter Säure und 4 Volumen Wasser bereitet) und 400 ccm Wasser zum Kochen und trägt 50 g des Anilinsalzes allmählich in die Lösung ein, wobei es sich beim Umschütteln löst. Man kocht noch etwa 2 Minuten und lässt erkalten. Die Lösung sammt der auskrySTALLISIRten Oxalsäure wird mit 200 ccm Aether, der die Säure überaus leicht auflöst, ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der etwas gelbgefärbte Rückstand aus wenig kochendem Wasser umkrySTALLISIRt. Will man ein ganz farbloses Präparat erhalten, so kocht man die Wasserlösung mit Thierkohle. In dieser Weise habe ich aus 100 g Anilin 73 g Oxanilsäure erhalten, während man nach dem alten Verfahren höchstens 15—20 g erhält.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 68, 15.

2. Einige Salze.

Im Folgenden will ich einige neue Beobachtungen über die Salze der Oxanilsäure mittheilen. Die oxanilsauren Salze sind überhaupt schwer löslich und zeigen eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen verdünnte Säuren, weshalb die Wasserlösung der freien Säure von den meisten Metallsalzen gefällt wird. Klinger hat früher ¹⁾ in dieser Weise die normalen Calcium- und Baryumsalze durch Fällen mit Calcium- resp. Baryumchlorid erhalten. Ich habe nun das normale Silbersalz beim Versetzen der in Wasser aufgelösten Säure mit Silbernitrat erhalten. Analyse;

	Berechnet	Gefunden
Ag	39.71	39.59 pCt.

Bleinitrat und Mercurichlorid geben in derselben Weise krystallinische, unlösliche Niederschläge.

Die Salze der Alkalimetalle zeigen auch das gleiche Verhalten. Wenn eine nicht zu verdünnte Wasserlösung der Oxanilsäure (1:20) mit concentrirten Lösungen von Alkalisalzen versetzt wird, so scheiden sich die entsprechenden sauren Salze der Oxanilsäure krystallinisch aus.

Das saure Kaliumsalz, $C_{16}H_{13}N_2O_6K + H_2O$, wurde mit Kaliumnitrat erhalten; werden die Lösungen warm gemischt, so krystallisirt das Salz beim Erkalten in langen, platten Prismen aus, welche in kaltem Wasser schwerlöslich sind.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	4.66	4.45 pCt.
K	10.10	9.81 »

Das saure Ammonsalz wird in derselben Art mit Salmiaklösung erhalten und besteht aus wasserhellen Prismen; seine physikalischen Eigenschaften stimmen mit den diesbezüglichen Angaben Gerhardt's und Laurent's, welche dasselbe aus dem normalen Salz mit Salzsäure dargestellt haben, gänzlich überein, weshalb es nicht analysirt wurde.

Das saure Natriumsalz wurde durch Fällen mit Natriumnitratlösung dargestellt. Es besteht aus glänzenden Krystallblättern, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Weil sich das Salz schon bei 100° zersetzt, musste die Krystallwasserbestimmung ausbleiben.

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_2O_6Na + 3H_2O$	Gefunden
Na	5.75	5.75 pCt.

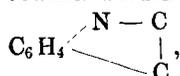
Das wasserfreie Salz hätte 6.54 pCt. Natrium erfordert.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 265.

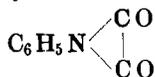
Als eigenthümlich für die Oxanilsäure kann also hervorgehoben werden, dass ihre Wasserlösung von den meisten Metallsalzlösungen gefällt wird; die Alkalisalze geben hierbei schwer lösliche saure Salze, während die Salze anderer Metalle die entsprechenden neutralen Salze geben.

3. Das Chlorid.

Die Darstellung und Untersuchung des Chlorids, $C_6H_5NHCO.COCl$, beansprucht deshalb einiges Interesse, weil es das Chloratom am Ende einer am Benzolkern hängenden Seitenkette — N — C — C — enthält. Wenn eine Bindung zwischen den äussersten Kohlenstoffatomen und dem Benzolkern bewirkt werden könnte, so würde der Kern



welchen die Indolderivate enthalten, gebildet. Andererseits könnte die Condensation, unter der Voraussetzung, dass das Chlorid genügend stabil wäre, auch derart verlaufen, dass ein Derivat des noch unbekanntes Oximids, oder Phenylloximid von der Formel



entstände. Obwohl der Versuch diesen Voraussetzungen nicht entsprach, was auf der Unbeständigkeit des Chlorids bei höherer Temperatur beruht, so sind doch die Ergebnisse dieser Untersuchung meiner Ansicht nach einer kurzen Beschreibung werth.

Zuerst versuchte ich das Chlorid durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf das mit wasserfreiem Aether überschichtete Natriumsalz darzustellen. Hierbei wurde nach dem Abdestilliren des Aethers ein bald erstarrendes Oel erhalten, welches die Reactionen des vermuteten Oxanylchlorids¹⁾ zeigte. Indessen enthielt das Product auch freie Oxanilsäure, die offenbar von den in dem Aether vorkommenden Spuren von Wasser herrührte. Ich sah mich deshalb nach einer anderen Methode um und entschloss mich für die Anwendung von Phosphorpentachlorid, obwohl dieser Körper auch in anderer Weise einwirken könnte; Wallach und andere Forscher haben nämlich gefunden, dass das in den Säureamiden vorkommende Carbonylsauerstoffatom sich leicht gegen 2 Atome Chlor ersetzen lässt, wenn Phosphorpentachlorid darauf einwirkt. In diesem Falle könnte man also statt des Oxanylchlorids auch eine Verbindung $C_6H_5NH.COCl_2.COOH$ oder (nach Abspaltung von Chlorwasserstoff) $C_6H_5N:CClCOOH$ erwarten. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, verläuft die Reaction

¹⁾ Der Kürze halber gebe ich dem Radical $C_6H_5NHCOCO$ — den Namen Oxanyl.

gleichwohl normal unter Bildung von Oxanylchlorid. Nach einigen orientirenden Versuchen operirte ich in folgender Weise, wodurch man gute Ausbeuten erhält.

15 g bei 100° getrocknete und gepulverte Oxanilsäure wurden mit 19 g Phosphorpentachlorid in einem kleinen Kolben vermischt und das Gefäss ca. 2 Minuten in einem kochenden Wasserbade gehalten. Die Reaction wird hierdurch sehr lebhaft und vollzieht sich in kurzer Zeit, nachdem der Kolben aus dem Bade entfernt worden ist; man erhält so eine fast klare Mischung von Phosphoroxychlorid und Oxanylchlorid, während viel unlösliches Oxanilid¹⁾ bei niedriger Temperatur und verlängerter Dauer der Einwirkung entsteht. Das Reactionsproduct wird nachher mit soviel trockenem Petroleumäther (Siedepunkt 60—80°) unter Erwärmung vermischt, bis sich das Oel völlig gelöst hat, die Lösung warm filtrirt, wenn nöthig, und in einen Exsiccator über gebrannten Kalk gestellt. Beim Erkalten scheiden sich ölige Tröpfchen ab, die indessen bald erstarren und die Flüssigkeit mit einer grossblättrigen Krystallmasse erfüllen. Nach einigen Stunden wird das Chlorid auf der Wasserpumpe schnell abfiltrirt, mit Petroleumäther gewaschen und auf porösen Thonplatten im Exsiccator getrocknet. Es stellt eine weisse, lockere Masse dar, welche zur Analyse nochmals aus dem nämlichen Lösungsmittel umkrystallisirt wurde. Die Analyse musste gleich nach dem Trocknen ausgeführt werden, weil das Chlorid gegen Feuchtigkeit äusserst empfindlich ist. Es zieht selbst von der gewöhnlichen englischen Schwefelsäure Feuchtigkeit an, wie aus folgenden Analysen hervorgeht: I. und II. sind nach 16 stündigem, III. nach 6 stündigem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure, IV. und V. gleich nach dem Trocknen über Kalk ausgeführt.

Berechnet		Gefunden				
für $C_6H_5NHCOCl$		I.	II.	III.	IV.	V.
Cl	19.33	17.01	17.48	18.83	19.30	19.19 pCt.

Das Oxanylchlorid bildet grosse, glasglänzende Blätter oder platte Prismen, welche bei 82.5° schmelzen. Wenn die Temperatur über den Schmelzpunkt gesteigert wird, so beginnt eine lebhafte Gasentwicklung. Wie zu erwarten war, ist das Chlorid sehr reactionsfähig; es wurde sein Verhalten zu Anilin, zu alkoholischem Ammoniak und zu Wasser studirt, ebenso seine Umwandlungen beim Erhitzen.

¹⁾ Wie ich früher gefunden habe, zerfällt die Oxanilsäure beim Erhitzen auf 160° nach der Gleichung $C_6H_5NHCO \cdot COOH = CO + CO_2 + C_6H_5NH_2$. Es scheint mir nicht unmöglich, dass dieselbe Zersetzung auch bei niedrigerer Temperatur unter dem Einfluss des Chlorwasserstoffs oder des Phosphoroxychlorids eintreten könnte. Das gebildete Anilin würde demnach mit dem Oxanylchlorid Oxanilid bilden.

Wenn das Chlorid mit alkoholischer Anilinlösung behandelt wird, so entsteht unter Erwärmung ein in Alkohol schwer löslicher Körper, der aus kochendem Eisessig in grossen, perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt, welche bei 246—247° schmelzen, und auch im Uebrigen die Eigenschaften des Oxanilids zeigt.

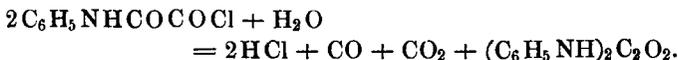
Löst man das Chlorid in alkoholischem Ammoniak, so wird es heftig zersetzt. Beim Versetzen der Lösung mit Wasser schied sich ein farbloser Körper aus, welcher, aus Weingeist umkrystallisirt, als eine mikrokrystallinische Masse erhalten wurde; durch seinen Schmelzpunkt, bei 223—224° liegend, und seine leichte Sublimirbarkeit (er wird hierbei als leichte, baumwollenähnliche Masse erhalten) zeigt sich der Körper mit dem von Klinger früher dargestellten Phenyl-oxamid oder Oxanylamid identisch.

Hieraus, wie auch aus dem Verhalten des Chlorids gegen viel Wasser, wobei Oxanilsäure regenerirt wird, wie ich später zeigen werde, geht hervor; dass der fragliche Körper das wahre Oxanylchlorid und nicht sein Isomeres (siehe oben) darstellt.

Gegen Wasser verhält sich das Oxanylchlorid verschieden, je nachdem man viel oder wenig Wasser zu der Zersetzung anwendet. Mit viel Wasser wird es momentan in Oxanilsäure verwandelt, welche, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 150—151° zeigt. Zur Identifizirung wurde noch das Silbersalz dargestellt und analysirt.

Ber. für $C_8H_6NO_3Ag$	Gefunden
Ag 39.71	39.46 pCt.

Wird das Chlorid dagegen mit wenig Wasser, etwa das halbe Gewicht, zusammengebracht und die Mischung sogleich gut gerieben, so entsteht bald eine ziemlich heftige Reaction. Unter beträchtlicher Erwärmung entweichen gasförmige Producte, aus Kohlenoxyd, Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd bestehend, und es bleibt eine feste, trockene Masse zurück, welche ausser kleinen Mengen von Anilinchlorhydrat und Oxanilsäure fast ausschliesslich aus Oxanilid besteht, wie eine nähere Untersuchung derselben ergab. Die Zersetzung verläuft hierbei offenbar nach der Formel:

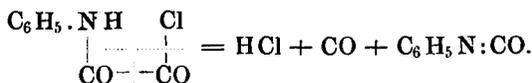


Durch diese Reaction wird die öfters beobachtete Bildung von Oxanilid aus dem Chlorid, wenn dieses an feuchter Luft langsam zersetzt oder aber aus wasserhaltigem Ligroïn oder Benzol umkrystallisirt wird, erklärlich.

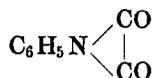
Die Zersetzung, welche das Chlorid beim Erhitzen erleidet, wurde in folgender Weise näher studirt. 20 g Substanz wurden im Fractionirkolben über freier Flamme erhitzt. Sobald der Schmelzpunkt erreicht worden war, begann eine lebhafte Entwicklung von Gasen, welche mit grün gesäumter Flamme brannten und mit Ammoniak weisse

Salmiaknebel gaben; dagegen wurde Barytwasser nicht von den Gasen getrübt. Als die Temperatur im Kolben bis auf 160° gestiegen war, fing ein Oel an zu destilliren, dessen Menge schliesslich bis auf 10 g stieg. Als nichts mehr überging, wurde die Operation unterbrochen; im Kolben blieb ein kleiner, gelbgefärbter Rückstand, der wesentlich aus Oxanilid bestand und offenbar seine Entstehung Nebenreactionen verdankte.

Bei erneuter Destillation wurde das erhaltene Oel farblos und bei $161-163^{\circ}$ kochend erhalten. Es besitzt einen sehr penetranten Geruch und greift die Schleimhäute heftig an. Weil das Oel, mit Wasser zusammengebracht, unter Kohlensäureentwicklung den bei 236° schmelzenden Diphenylharnstoff ergab, mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit Phenylharnstoff von dem Schmelzpunkte $144-145^{\circ}$ und mit Anilin, in Alkohol gelöst, Diphenylharnstoff bildete, so erwies es sich hierdurch als Carbanil, welches auch den genannten Siedepunkt und ähnliche Eigenschaften besitzt. Seine Entstehung aus dem Oxanylchlorid kann folgenderweise veranschaulicht werden:



Ob hierbei zuerst (unter Salzsäureabspaltung) Phenylloximid von der Formel



entsteht, welches später unter Abgabe von Kohlenoxyd Carbanil bildet, lasse ich unentschieden, weil ich, trotz vorsichtig geleiteter Zersetzung, keine andere Producte als die genannten auffinden konnte.

Da die Ausbeute an Carbanil eine ziemlich gute ist, könnte diese Reaction vielleicht zur Darstellung dieses ziemlich schwer zugänglichen Körpers dienen, besonders da die Oxanilsäure nunmehr nach dem angegebenen Verfahren leicht zu erhalten ist. Hierbei braucht man nicht zuerst das reine Oxanylchlorid darzustellen, sondern verfährt etwa in folgender Weise: 20 g reine, von dem Krystallwasser sorgfältig befreite Oxanilsäure wird in eine kleine Retorte eingeführt und 27 g Phosphorpentachlorid zugemischt. Man erhitzt ca. 2 Minuten im kochenden Wasserbade und führt die Reaction somit rasch zum Ende (siehe oben). Das ölige Reactionsproduct wird nachher über freiem Feuer destillirt und im Destillate das Carbanil von dem Phosphoroxychlorid durch Fractioniren getrennt. Nach dreimaliger fractionirter Destillation habe ich so aus 20 g Oxanilsäure 10—12 g Carbanil erhalten, was einer Ausbeute von ca. 75 pCt. entspricht.

Helsingfors. Laboratorium der Universität.