

Ein Versuch, bei welchem absoluter Aether als Verdünnungsmittel diente, fiel nicht besonders günstig aus.

Die Frage nach der Constitution der Benzolazomalonsäure konnte also auf diesem Wege nicht gelöst werden.

Nachdem Japp und Klingemann¹⁾ gezeigt haben, dass das Benzolazoacetone kein Azokörper, sondern ein Hydrazone ist, Beyer und Claisen²⁾ dagegen für die Benzolazoderivate des Acetessigaldehyds, des Acetylacetons und des Dibenzoylmethans den entgegengesetzten Nachweis wahrer Azoverbindungen geführt haben, muss vorläufig die Frage nach der Constitution der Benzolazomalonsäure, ebenso wie nach derjenigen der Tartrazine als offen betrachtet werden³⁾.

Techn. Hochschule Braunschweig.

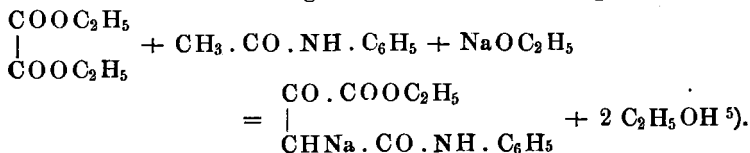
Laboratorium für analytische und technische Chemie.

205. Wilhelm Wislicenus und Wilhelm Sattler: Ueber die Vereinigung von Oxalester mit Aniliden⁴⁾.

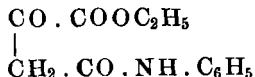
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 23. April.)

In gleicher Weise, wie aus Oxalester und Essigester der Oxallessigester entsteht (vergl. die früheren Mittheilungen, bezw. Ann. Chem. Pharm. 246, 315), lässt sich auch das Anilid des Oxallessigesters durch die Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxalester und Acetanilid darstellen. Es entsteht dabei eine krystallisirende Natriumverbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}NO_4Na$:



Das aus dieser Natriumverbindung durch Säuren abgeschiedene Anilid des Oxallessigesters oder Aethoxalacetanilid



¹⁾ Diese Berichte XX, 3398.

²⁾ Ebendasselbst XXI, 1697.

³⁾ S. auch V. Meyer, diese Berichte XXI, 12.

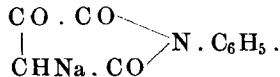
⁴⁾ Dissertation von W. Sattler, Würzburg 1890.

⁵⁾ Analog der Gleichung von Claisen u. Lowman, diese Berichte XX, 651.

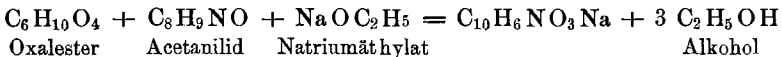
ist eine krystallisirende Substanz, welche, wie der Oxalester selbst, in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

Indessen ist dieses einfache Product nur in verhältnissmässig geringer Ausbeute und unter gewissen Vorsichtsmaassregeln zu erhalten. Die Hauptmenge der bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Acetanilid auf Oxalester gebildeten Natriumverbindungen ist gelb gefärbt und besitzt eine andere Zusammensetzung.

Mit einiger Mühe liess sich daraus eine intensiv gelb gefärbte Natriumverbindung rein darstellen, welche wohl das Hauptproduct der Reaction ist und ihrer Zusammensetzung $C_{10}H_6NO_3Na$ nach ein Molekül Alkohol weniger enthält, als das obenerwähnte Natriumäthoxalacetanilid. Sie ist möglicherweise die Natriumverbindung des Oxalesterigsäureanils

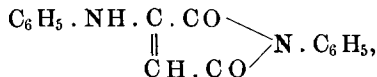


Da jedoch die Entstehungsgleichung



in sehr verschiedener Weise gedeutet werden kann und uns bis jetzt nur eine verhältnissmässig geringe Menge dieser eigenthümlichen Natriumverbindung in reinem Zustande zur Verfügung gestanden hat, so steht der Beweis für die obige Constitutionsformel noch aus. Die durch Säuren aus der Natriumverbindung abgeschiedene Verbindung $C_{10}H_7NO_3$ (Oxalesterigsäureanil?) kann kaum isolirt werden, da sie sich rasch verändert und in gelbe complicirtere Condensationsproducte übergeht.

Unter diesen letzteren fanden wir in sehr kleiner Menge eine bereits bekannte Substanz, das Anilidomaleinsäureanil,



welches zuerst von Reissert¹⁾ und von Michael²⁾ dargestellt und später von W. Wislicenus und Spiro³⁾ aus Anilin und Oxalester erhalten worden ist.

Die Entstehung dieses Körpers zeigt, dass hier complicirte Reactionen verlaufen. Sie spricht aber zugleich dafür, dass wirklich Oxalesterigsäureanil bei der Reaction gebildet wird, auf welches dann Anilin einwirkt, das aus einem Theil der Verbindung sich abgespalten hat.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 626.

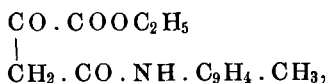
²⁾ Diese Berichte XIX, 1377.

³⁾ Diese Berichte XXII, 3348.

Bei Weitem die Hauptmenge aber der Condensationsproducte besteht aus einem gelben krystallisirten Körper, der selbst in siedendem Eisessig nicht löslich ist und sich dadurch vom Anilidomaleinsäureanil unterscheidet. Ueber die Natur und Zusammensetzung desselben können wir noch keine bestimmten Angaben machen. Da er beim Kochen mit Alkalien neben flüchtigen Säuren hauptsächlich wieder Oxalsäure und Anilin liefert, so haben wir ihn einstweilen als Xanthoxalanil bezeichnet.

Wenn man die bei der Einwirkung von Acetanilid auf Oxalester entstehenden Natriumverbindungen ohne weitere Reinigung mit Säuren zersetzt, so erhält man immer dieses Xanthoxalanil in grosser Menge und als Hauptproduct der Reaction.

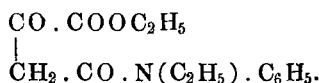
Genau wie das Acetanilid verhält sich Acet-*p*-toluidid $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ gegen Oxalester. Es lässt sich auch hier nur unter besondern Vorsichtsmaassregeln Aethoxalacet-*p*-toluidid,



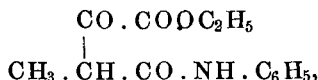
isoliren, während als Hauptproduct das dem Xanthoxalanil ganz ähnliche Xanthoxaltoluidid entsteht.

Viel einfacher verlaufen die Reactionen, wenn man an Stelle von Acetanilid das Aethylacetanilid $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ oder das Propionanilid $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ mit Oxalester vereinigt. In diesen Fällen ist entweder das reactionsfähige Wasserstoffatom am Stickstoff oder eines der Wasserstoffatome der Methengruppe durch ein nicht bewegliches Alkylradical ersetzt und die Folge davon ist, dass sich die gelben Condensationsproducte nicht bilden.

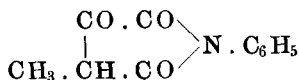
Aus Oxalester und Aethylacetanilid erhält man sehr leicht das schön krystallisirende Aethoxal-äthylacetanilid



Aus Oxalester und Propionanilid wurde zwar nicht das erwartete Aethoxalpropionanilid (Anilid des Methyloxalessigesters),



wohl aber in guter Ausbeute die alkoholärmere Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$ erhalten, welche wir für das Methyloxalessigsäureanil

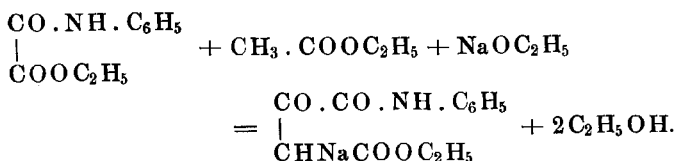


halten. Dasselbe ist vollkommen beständig.

Auch Acetamid vereinigt sich bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Oxalester¹⁾; doch gelang es bis jetzt nicht, ein Product dieser Reaction in reinem Zustande zu gewinnen.

Nach den angeführten Ergebnissen unserer Versuche lässt sich voraussehen, dass auch andere Ester, insbesondere Ameisensäureester, Essigester, Phtalsäureester, Benzoësäureester sich durch Natriumäthylat mit den Aniliden werden vereinigen lassen. Indessen sind wohl alle diese Synthesen am leichtesten mit Oxalester auszuführen, welcher die angenehme Eigenschaft besitzt, mit Natriumäthylat eine in Aether oder Benzol leicht lösliche Verbindung einzugehen, so dass man hier mit Lösungen arbeiten kann, was bei den anderen Estern nicht der Fall ist.

Ein Versuch aus Oxanilsäureester, Natriumäthylat und Essigester das zweite Anilid des Oxalessigesters (resp. die Natriumverbindung) darzustellen:



blieb ohne Erfolg.

Experimenteller Theil.

I. Oxalester und Acetanilid.

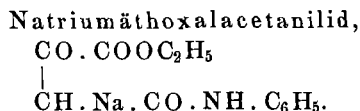
Aus 15 g Natrium wird alkoholfreies Natriumäthylat bereitet²⁾; dieses mit ziemlich viel Benzol³⁾ übergossen und durch Schütteln mit 100 g Oxalester allmählich in Lösung gebracht. Hierauf wird eine Benzollösung von 88 g Acetanilid hinzugegossen. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und beginnt nach mehrtägigem Stehen eine feste Natriumverbindung auszuscheiden, deren Menge sich mit der Zeit noch vermehrt. Diese lässt sich durch Filtriren nur schwierig und in kleinen Portionen von der Flüssigkeit trennen. Nach dem Waschen mit Benzol und Aether ist sie schwach gelblich gefärbt und besteht zum grössten Theil aus Natriumäthoxalacetanilid, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{Na}$. Die von dieser Natriumverbindung abfiltrirte Benzollösung scheidet beim Schütteln mit sehr wenig Wasser die gelb gefärbte unreine Natriumverbindung $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3\text{Na}$ aus. Schüttelt man dagegen von vorn herein die Benzollösung mit viel Wasser, dann lösen sich in letzterem

¹⁾ Vergl. Claisen, diese Berichte XXIV, 130.

²⁾ Vergl. Ann. Chem. Pharm. 246, 315.

³⁾ Benzol ist dem Aether vorzuziehen, da das Acetanilid leichter darin löslich ist.

alle Natriumverbindungen mit gelber Farbe klar auf. Die überstehende Benzolschicht kann im Scheidetrichter abgehoben werden und enthält noch etwas unveränderten Oxalester und Acetanilid. Die vom Benzol getrennte wässrige Lösung der Natriumverbindungen kann aber nicht zur Darstellung des Aethoxalacetanilids verwendet werden, giebt dagegen beim Ansäuern und Erwärmen reichliche Mengen von »Xanthoxalanil«.



Die auf die oben beschriebene Weise aus Oxalester mit Acetanilid erhaltene schwach gelbliche Natriumverbindung wird durch Umkrystallisiren gereinigt. In heissem Alkohol löst sie sich unter Hinterlassung einer kleinen Menge der gelb gefärbten, viel schwerer löslichen Natriumverbindung $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3\text{Na}$ und krystallisirt beim Erkalten in sternförmig gruppirten farblosen langgestreckten Täfelchen aus.

Eine Natrium- und Stickstoffbestimmung ergab den für die erwartete Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{Na}$ stimmenden Natrium- bzw. Stickstoffgehalt.

I. 0.1534 g gaben 0.0415 Natriumsulfat.

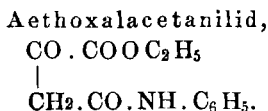
II. 0.1634 g gaben 8.2 cem Stickstoff bei 18° und 75 mm.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Na	8.77	—	8.95 pCt.
N	—	5.73	5.45 »

In kaltem Wasser löst sich die Natriumverbindung langsam auf, beim Erwärmen mit Wasser wird sie in kurzer Zeit zersetzt.

Die wässrige Lösung giebt mit Kupfersulfat und mit salzsaurem Phenylhydrazin Niederschläge. Wenn sie gleich nach dem Lösen und Erkalten rasch angesäuert wird, so scheidet sich ein weisses Oel ab, welches bald zu feinen Kryställchen erstarrt, bei längerer Berührung aber mit der angesäuerten Flüssigkeit, besonders in der Wärme, rasch in das obenerwähnte Xanthoxalanil umgewandelt wird, welches an Stelle der weissen Krystallnadelchen als gelber flockiger Niederschlag erscheint.

Die farblose Verbindung ist das



Zur Darstellung des Aethoxalacetanilids verfährt man wegen seiner Unbeständigkeit am besten in folgender Weise. Die Natrium-

verbindung, welche vorher nicht umkrystallisirt zu sein braucht, wird in sehr kleinen Portionen (0.3 — 0.5 g) einzeln und sehr rasch durch kurzes Aufkochen in je 2—3 ccm Wasser im Reagensglas gelöst, sofort in bereitgehaltenem Eiswasser abgekühlt und ebenso rasch mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das weisse, ausgeschiedene Oel durch Schütteln rasch zum Erstarren gebracht und auf ein bereitgehaltenes Saugfilter filtrirt. Auf diesem Filter kann man die einzelnen kleinen Portionen sammeln, bis man genug von der Verbindung dargestellt hat.

Es kommt dabei hauptsächlich auf schnelles Arbeiten an; sonst zersetzt sich die Verbindung und an Stelle derselben erscheint das Xanthoxalanil. Die auf dem Filter befindliche, im Vacuum getrocknete, fast weisse Krystallmasse wird in Ligoïn (Sdp. 60 — 85°) heiss gelöst, im Rückstande bleibt wieder etwas von dem erwähnten Xanthoxalanil, aus der filtrirten Lösung krystallisiren beim Erkalten sternförmig gruppirte weisse Nadelchen aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Ligoïn rein sind und bei der Analyse die auf die Formel $C_{12}H_{13}NO_4$ stimmenden Zahlen liefern.

I. 0.1254 g gaben 0.2821 g Kohlensäure und 0.0628 g Wasser.

II. 0.1356 g gaben 7.5 ccm Stickstoff bei 21° und 749 mm.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	61.35	—	61.28 pCt.
H	5.58	—	5.53 »
N	—	6.20	5.96 »

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Alkalien, schwieriger in Ligoïn, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid Rothfärbung. Die Verbindung schmilzt unter vorherigem Erweichen zwischen 87 und 88°. Beim Erhitzen über 130° tritt Gasentwicklung und Rothfärbung ein. Beim Erhitzen mit Alkali zerfällt der Körper unter Abscheidung von Anilin und Bildung von Oxalsäure.

Natriumverbindung,



(Natrium-Oxalessigsäureanil?)

Neben dem beschriebenen, farblosen Natriumäthoxalacetanilid findet sich unter den Reactionsproducten der Einwirkung von Oxal-ester auf Acetanilid noch eine andere Natriumverbindung von gelber Farbe. Diese rein darzustellen, ist nicht ganz leicht. Man erhält dieselbe:

1. Wenn man die direct aus der Benzollösung ausgeschiedenen Natriumverbindungen mit absolutem Alkohol in der Wärme auszieht. Es löst sich dann fast nur das Natriumäthoxal-

acetanilid (siehe oben), und krystallisirt farblos aus, im Rückstand bleibt die gelbe Natriumverbindung $C_{10}H_6NO_3Na$ in unreinem Zustande.

2. Dieselbe Natriumverbindung kann man besser aus der Benzollösung, welche man von den ausgeschiedenen Natriumverbindungen abfiltrirt hat, darstellen, wenn man dieselbe mit sehr wenig Wasser schüttelt. Es scheiden sich dann noch einmal krystallinische Massen ab, welche zum grossen Theil aus der gelben Natriumverbindung bestehen. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus heissem Wasser lässt sich dasselbe reinigen; jedoch ist dieser Versuch nicht jedesmal gelungen, da sich leicht aus der wässrigen Lösung harzige Zersetzungsproducte mitabscheiden und nicht wieder zu entfernen sind. In reinem Zustand bildet diese Natriumverbindung sehr feine, intensiv orange gefärbte Krystallnadelchen. Diese lösen sich in kaltem Wasser ziemlich leicht, schwer in heissem Alkohol. Aus der Analyse ergab sich die Formel $C_{10}H_6NO_3Na$.

I. 0.2071 g gaben 0.0681 g Natriumsulfat.

II. 0.1694 g gaben 0.0551 g Natriumsulfat.

III. 0.1509 g gaben 0.0504 g Natriumsulfat.

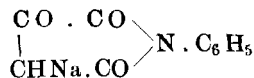
IV. 0.1793 g gaben 10.5 ccm Stickstoff bei 16° und 756 mm.

V. 0.1215 g gaben 7.0 ccm Stickstoff bei 15° und 755 mm.

VI. 0.1545 g¹⁾ gaben 0.3210 g Kohlensäure und 0.0455 g Wasser.

	Gefunden						Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	—	—	—	—	—	56.70	56.87 pCt.
H	—	—	—	—	—	3.28	2.84 »
N	—	—	—	6.79	6.70	—	6.63 »
Na	10.66	10.54	10.83	—	—	—	10.90 »

Unter den Producten der Zersetzung, welche diese Natriumverbindung beim Kochen mit überschüssigem Alkali erleidet, lassen sich leicht Oxalsäure und Anilin neben flüchtigen Säuren nachweisen. Ob derselben die naheliegende Constitutionsformel des Natriumoxaleessigsäureanils



zuzuschreiben ist, konnten wir wegen der Schwierigkeit, ganz reines Material in grösserer Menge zu beschaffen, bis jetzt nicht mit Sicherheit feststellen.

Aus der Natriumverbindung $C_{10}H_6NO_3Na$ durch Säuren die Verbindung $C_{10}H_7NO_3$ darzustellen, scheint unmöglich zu sein, da sich

¹⁾ Die Substanz wurde mit Kaliumbichromat gemischt und verbrannt.

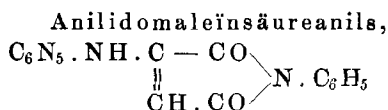
diese Verbindung sehr rasch verändert. Fügt man nämlich zu der wässerigen Lösung der reinen Natriumverbindung verdünnte Schwefelsäure, so erhält man eine starke anfänglich ölige Trübung, die sich im ersten Moment vollkommen mit Aether ausschütteln lässt und in verdünnt alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt wird. Lässt man aber die sofort filtrirte, klar ätherische Lösung stehen, so trübt sie sich von selbst nach kurzer Zeit und scheidet das unlösliche

Xanthoxalanil

in sehr kleinen gelben Krystallblättchen aus.

Am einfachsten stellt man diese Substanz direct aus dem Einwirkungsproduct von Acetanilid und Natriumäthylat auf Oxalester dar, indem man auf die Gewinnung und Reindarstellung der erwähnten Natriumverbindungen verzichtet. Die zuerst erhaltene Benzollösung (s. oben) wird ohne Rücksicht auf die ausgeschiedenen Natriumverbindungen mit soviel Wasser geschüttelt, dass eine Trennung in zwei klare Schichten erfolgt. Die abgehobene Benzolschicht enthält noch etwas unveränderten Oxalester und Acetanilid. Die gelbe wässerige Lösung wird angesäuert, wobei sie eine grosse Menge eines gelblichen Oels ausscheidet, das sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen der sauren Flüssigkeit rasch in das gelbe krystallinische Xanthoxalanil verwandelt. Reiner erhält man dasselbe jedoch, wenn man die in der Kälte angesäuerte wässerige Lösung sofort mit Aether ausschüttelt, diesen filtrirt und stehen lässt, wobei es sich in kleinen Kryställchen allmählich ausscheidet.

Leider ist auch auf diesem Wege nur ein Gemenge verschiedener gelber Producte zu erzielen. Behandelt man den gelben Niederschlag mit siedendem Eisessig, so löst sich in demselben eine kleine Menge des bereits Eingangs erwähnten



das, aus sehr viel Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 231 bis 232^o und den richtigen Stickstoffgehalt zeigte:

0.1605 g gaben 14.75 cem Stickstoff bei 17^o und 758 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet auf C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂
N	10.64	10.61 pCt

Das durch wiederholtes Auskochen mit Eisessig und Alkohol von dem Anilidomaleinsäureanil befreite

X a n t h o x a l a n i l

ist unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Aus viel siedendem Oxalester lassen sich dagegen kleinere Mengen umkrystallisiren. Unter

dem Mikroskop zeigen die Krystalle die Gestalt schöner rhombischer Blättchen. Sie zersetzen sich beim Erhitzen allmählich bei Temperaturen, die über 250° liegen. Da die Analysen bei Producten verschiedener Darstellung etwas von einander abweichende Resultate geben, so halten wir die Substanz noch nicht für rein und verzichten vorläufig auf die Aufstellung einer Formel.

Die Analysen ergeben im Mittel 66.7 pCt. Kohlenstoff, 4.2 pCt. Stickstoff, 7.3 pCt. Stickstoff.

Beim Erhitzen mit Alkalien wird das Xanthoxalanil vollständig zersetzt, und spaltet sich in Anilin, Oxalsäure und flüchtige organische Säuren. Das Anilin wurde in Substanz abgeschieden und durch die Chlorkalkprobe nachgewiesen. Die Oxalsäure wurde in das Kalksalz verwandelt und von diesem eine Calciumbestimmung ausgeführt. (Gefunden 38.5 pCt. CaO, berechnet für $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 38.4 pCt.)

Unter den flüchtigen organischen Säuren wurde auch Essigsäure gesucht, deren Entstehung bei dieser Zersetzung zu erwarten ist. Es gelang aber nicht, reines essigsäures Silber aus den kleinen verfügbaren Mengen darzustellen, da in dem Säuregemisch beträchtliche Mengen von anderen Säuren vorhanden waren, die reducirend auf die Silberverbindung einwirkten.

Das Xanthoxalanil löst sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad in concentrirter wie in rauchender Schwefelsäure mit intensiv rothgelber Färbung auf. Gießt man diese Lösung in kaltes Wasser, so bleibt dieselbe klar, behält aber die gelbe Farbe. Beim Erwärmen der verdünnten wässrigen Lösung jedoch verschwindet die gelbe Farbe allmählich vollständig, was darauf hindeutet, dass auch in diesem Falle eine vollständige Zersetzung des Xanthoxalanils erfolgt.

II. Oxalester und Acet-*p*-toluidid.

Die Reaction zwischen diesen beiden Körpern verläuft unter denselben Erscheinungen wie sie bei der Einwirkung von Oxalester auf Acetanilid angegeben sind.

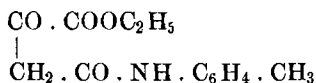
Auch hier schied sich aus der Benzollösung eine Natriumverbindung aus, welche sich durch Filtration von der Mutterlauge trennen lässt, aber nicht wie die Natriumverbindung des Aethoxalacetanilids umkrystallisirt werden kann. Auf eine Natriumbestimmung musste daher verzichtet werden. Die Natriumverbindung löst sich in Wasser und giebt beim Ansäuern ein weisses Oel, welches rasch erstarrt, beim Kochen der sauren Lösung aber alsbald in einen gelben Niederschlag verwandelt wird. Wenn man ebenso rasch und sorgfältig in kleinen Portionen die Zersetzung der Natriumverbindung durch Säuren vornimmt, wie dies beim Aethoxalacetanilid angegeben ist, so erhält man eine weisse Krystallmasse, aus welcher durch Umkrystallisiren aus

Benzol ein bei 134—135⁰ schmelzender, in schwach gelblich glänzenden Blättchen krystallisirender Körper erhalten werden konnte, welcher in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, und dessen alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine prächtige, rothviolette Färbung giebt.

Einer Stickstoffbestimmung zufolge ist dieser Körper das

Aethoxalacet-*p*-toluidid

von folgender Zusammensetzung



0.1415 g gaben 7 ccm Stickstoff bei 14⁰ und 739 mm.

	Gefunden	Berechnet
C	5.77	5.62 pCt.

Xanthoxaltoluidil.

Ganz unter denselben Bedingungen wie beim Xanthoxalanil entsteht auch hier als Hauptproduct der Reaction ein gelber Körper, der als Xanthoxaltoluidil bezeichnet werden soll, in mikroskopischen Plättchen sich aus den ätherischen Lösungen ausscheidet, bei 259⁰ schmilzt und fast genau dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel zeigt, wie das Xanthoxalanil.

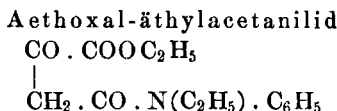
Die Analysen der möglichst gereinigten Substanz ergaben im Mittel 70.1 pCt. Kohlenstoff, 4.3 pCt. Wasserstoff und 7.0 pCt. Stickstoff.

III. Oxalester und Aethylacetanilid.

7 g Natrium wurden in Aethylat verwandelt, mit absolutem Aether übergossen, durch allmählichen Zusatz von 50 g Oxalester unter Schütteln in Lösung gebracht und 49 g Aethylacetanilid¹⁾ $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$, welches sich in Aether leicht löst, hinzugefügt. Man erhält eine gelbliche Lösung, welche auch nach längerem Stehen keine Anfänge von Krystallisation zeigt. Es gelang überhaupt nicht, eine Natriumverbindung zu erhalten. Die ätherische Lösung wurde mit etwas Wasser geschüttelt und die ätherische Schicht von der wässrigen abgehoben. Die wässrige Schicht ergab beim Ansäuern nur wenig von dem erwarteten Aethoxaläthylacetanilid, dasselbe befand sich der Hauptmenge

¹⁾ Diese Berichte XVI, 30. Das Aethylacetanilid wurde aus gereinigtem Monoäthylanilin durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Destilliren der Reactionsmasse erhalten. Der über 240⁰ übergehende Theil erstarrte beim Abkühlen nach einigem Stehen und wurde aus Aether umkrystallisirt.

nach in der ätherischen Schicht. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt das



als dickes, schwach gelblich gefärbtes Oel, welches nach einiger Zeit krystallisirt, aber noch mit Oxalester und Aethylacetanilid verunreinigt ist. Zur Reinigung stellt man am besten erst die gut krystallisirende Kupferverbindung dar, indem man das Oel in Alkohol löst und eine Lösung von essigsäurem Kupfer hinzufügt. Man erhält einen dichten, grünen Niederschlag, den man nach dem Abfiltriren in heissem Alkohol auflöst. Bei dem Abkühlen der dunkelgrünen Lösung krystallisirt die Kupferverbindung in feinen, hellgrünen Nadelchen aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren rein sind. Beim Erhitzen fängt die Verbindung bei 136° an zu sintern und schmilzt völlig bei 137—139°. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung $(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NO}_4)_2\text{Cu}$.

- I. 0,1980 g gaben 0,0262 g Kupferoxyd.
 II. 0,2195 g » 9,7 ccm Stickstoff bei 16° und 755 mm.
 III. 0,1796 g » 0,3752 g Kohlensäure und 0,0868 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet auf $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cu}$
	I.	II.	III.	
Cu	10.57	—	—	10.79 pCt.
N	—	5.12	—	4.76 »
C	—	—	56.97	57.19 »
H	—	—	5.36	5.44 »

Aus dieser Kupferverbindung lässt sich das Aethoxal-äthylacetanilid leicht gewinnen. Man übergiesst die Kupferverbindung mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether. Die ätherische Lösung scheidet beim Verdunsten Krystalle aus. Aus siedendem Aether umkrystallisirt, ergeben sich grosse, glänzende, schiefe Prismen vom Schmelzpunkt 67—69°. Bei 160° bräunt sich die Substanz allmählich. Der Körper ist löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser. Auch in verdünnter Natronlauge löst er sich nicht. In alkoholischer Lösung zeigt er eine prachtvoll dunkelrothe Eisenchloridreaction.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_4$.

- I. 0,1718 g gaben 0,4005 g Kohlensäure und 0,0988 g Wasser.
 II. 0,1561 g » 7,7 ccm Stickstoff bei 17° und 749 mm.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	63.58	—	63.88 pCt.
H	6.39	—	6.46 »
N	—	5.64	5.32 »

Bei der Darstellung des Aethoxaläthylacetanilids konnten keinerlei andere Producte erhalten werden. Der Körper zeigt auch eine viel grössere Beständigkeit als die vorher beschriebenen Anilide. Insbesondere wurde die Bildung von gelben Condensationsproducten nicht beobachtet.

IV. Oxalester und Propionanilid.

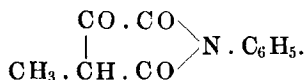
5.7 g Natrium wurden zu trockenem Natriumäthylat verarbeitet, dieses mit Benzol übergossen und mit 45 g Oxalester in Lösung gebracht. Hierauf wurde eine Benzollösung von 37 g Propionanilid¹⁾ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ hinzugefügt. Die Lösung färbt sich gelbroth, scheidet aber keine Natriumverbindungen ab. Sie wird nach mehreren Tagen mit Wasser geschüttelt, die wässrige Schicht vom Benzol getrennt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, worauf sich ein weisser Niederschlag bildet. Aus Benzol umkrystallisirt zeigt der Körper die Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$.

I. 0.1750 g gaben 0.4170 g Kohlensäure und 0.0700 g Wasser.

II. 0.1817 g » 11.5 cem Stickstoff bei 18° und 747 mm.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	64.99	—	65.02 pCt.
H	4.44	—	4.43 »
N	—	7.18	6.90 »

Wir halten diese Substanz für Oxalpropionsäureanil oder Methyloxalessigsäureanil



Sie schmilzt bei 191—192° unter Gelbfärbung. In Benzol, Chloroform, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, in Kalilauge löst sie sich theilweise mit gelber Farbe, in Wasser ist sie schwer löslich, ebenso in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine schmutzig braunrothe Färbung.

Auch diese Verbindung ist beständiger als die mit Acetanilid und Acet-*p*-toluidid erhaltenen Producte und liefert keine gelben Condensationsproducte.

¹⁾ Zeitschrift 1871. 35. Das Propionanilid wurde nach Testini durch tropfenweises Zusetzen von Propionylchlorid zu Anilin unter Abkühlung dargestellt.