

139. Richard Meyer: Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidokörper. II.

(Eingegangen am 1. April.)

Vor Kurzem habe ich über einige gemeinsam mit A. Seeliger ausgeführte Versuche berichtet, welche die Reactionsverhältnisse des Oxaläthers gegenüber den Aminen der Benzolreihe zum Gegenstande hatten.¹⁾ Die Arbeit ist inzwischen auch auf die entsprechenden Naphtalinderivate ausgedehnt worden, wobei die in den beiden folgenden Abhandlungen mitgetheilten Resultate erhalten wurden. Inzwischen haben sich aber bezüglich der früher erhaltenen Körper neue Gesichtspunkte ergeben, welche noch einige weitere Versuche veranlasst haben.

Es hatte sich bei den früheren Versuchen gezeigt, dass Oxaläther mit allen untersuchten Aminen ausserordentlich leicht unter Abspaltung von Alkohol reagirt. Monamine liefern dabei symmetrisch substituirte Oxamide; *m*- und *p*-Diamine geben die Aethylester substituirt Oxaminsäuren; die *o*-Diamine aber condensiren sich mit Oxaläther zu Verbindungen, welche durch die Anwesenheit eines Sechsringes charakterisirt sind, übrigens aber gleichfalls als substituirte Oxamide aufgefasst wurden.

Bald nach dem Erscheinen der ersten Abhandlung wurde ich nun von Herrn O. Hinsberg freundlichst darauf aufmerksam gemacht, dass die letzteren Verbindungen möglicherweise mit den von ihm selbst aus *o*-Diaminen und Oxalsäure erhaltenen Dioxychinoxalinen identisch sein könnten.

Die Eigenschaften der von uns dargestellten Präparate sind dieser Vermuthung günstig. Es sind sehr hoch schmelzende, schwerlösliche Körper von deutlich, aber schwach saurem Charakter.

Um Gewissheit darüber zu erlangen, ob wirkliche Identität vorliegt, hat Herr stud. Wilh. Müller auf meinen Wunsch das Dioxytoluchinoxalin nach den Angaben von Hinsberg aus *o*-Toluylendi-amin 1:3:4 und Oxalsäure bereitet. Dasselbe wurde dann mit unserm, aus Oxaläther und derselben Base dargestellten Präparate verglichen. Der äussere Habitus, die Krystallisationsverhältnisse u. s. w. liessen keinen Unterschied erkennen. Es wurden dann beide Präparate an demselben Thermometer gleichzeitig im Olivenölbade erhitzt. Bis über 300° blieben beide ganz unverändert; bei 346–347° aber schmolzen sie gleichzeitig unter Gasentwicklung und Braunfärbung.

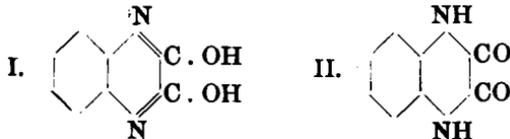
In Ermangelung anderer charakteristischer Eigenschaften oder Reactionen wurde dann noch die Löslichkeit in Wasser be-

¹⁾ Diese Berichte 29, 2640.

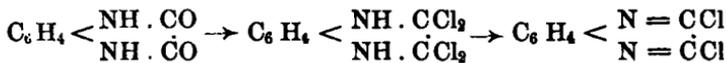
stimmt. Sie erwies sich für beide Präparate vollkommen gleich, und zwar enthielten 100^{cc} bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung je 0.016 g Substanz.

Beide Präparate zeigten ferner übereinstimmend einen zwar nicht sehr starken, aber in gleicher Weise charakteristischen und ziemlich haftenden, bitteren Geschmack.

Was die Constitution dieser Körper betrifft, so hat ihnen Hinsberg die Formel I zugeschrieben, während ich sie im Sinne von II als substituirte Oxamide auffasste:



Es ist klar, dass die Condensation von *o*-Diaminen mit freier Oxalsäure unmittelbar zu Körpern beider Typen führen kann. Im Falle I würden die Kohlenoxyd-Gruppen der Oxalsäure mit den Amidogruppen des Diamins in Reaction treten; im Falle II dagegen die Hydroxylgruppen. — Die Bildung aus Oxaläther, welche unter Abspaltung von Alkohol erfolgt, führt indessen zunächst nur zu der Formel II; wobei aber nicht ausgeschlossen ist, dass ein solcher Körper unter Wanderung zweier Wasserstoffatome in den tautomeren Typus I übergeht. Indessen scheint mir zu einer solchen Annahme vorläufig kein Grund zu sein. Auch die von J. A. Bladin¹⁾ beobachtete Bildung der Dioxychinoxaline durch Addition von Cyan an *o*-Diamine und Erhitzen des so gebildeten Cyanids mit Salzsäure lässt sich mit beiden Formeln vereinigen; ebenso die Entstehung von Dichlorchinoxalin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dioxychinoxalin²⁾: aus einem Körper der Formel I würde es durch directen Austausch von OH gegen Chlor gebildet; bei Annahme von II dagegen müsste sich intermediär ein Tetrachlorid bilden, welches dann unter Abspaltung von Salzsäure das Dichlorid geben würde:



Dies würde dem Uebergang der Amide einbasischer Carbonsäuren in Amid- und weiter in Imid-Chloride entsprechen.

Um womöglich eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln herbeizuführen, wurde noch versucht, aus *o*-Toluyldiacetat und Oxal-

¹⁾ Diese Berichte 18, 674.

²⁾ O. Hinsberg und J. Pollak, diese Berichte 29, 784.

äther ein Condensationsproduct darzustellen, in der Absicht, es mit einem durch Acetyliren des Dioxychinoxalins zu erhaltenden Körper zu vergleichen. Es zeigte sich aber, dass *o*-Toluyldiacetat nicht mit Oxaläther reagirt; ebenso verhielt sich Oxaläther gegen Acetanilid vollkommen indifferent.

Braunschweig, Techn. Hochschule. Labor. für analyt. und techn. Chemie.

140. Richard Meyer und Wilh. Müller: Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidkörper. III.

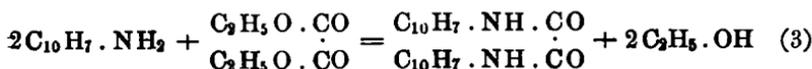
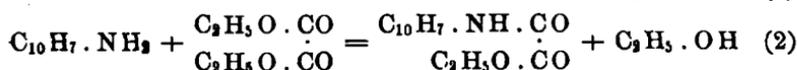
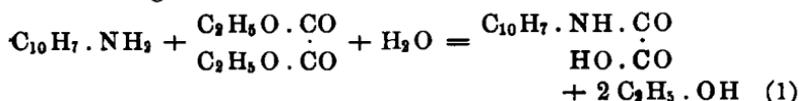
(Eingegangen am 1. April.)

Die Condensation des Oxaläthers mit den Aminen der Naphtalinreihe vollzieht sich im Allgemeinen unter analogen Verhältnissen wie mit denen der Benzolreihe. Im Folgenden sind deshalb hauptsächlich die abweichenden Erscheinungen hervorgehoben.

α -Naphtylamin und Oxaläther.

Die Einwirkung von Oxaläther auf α -Naphtylamin ist schon vor längerer Zeit von M. Ballo¹⁾ studirt worden. Er erhielt beim Erhitzen beider Körper in alkoholischer Lösung das Naphtylaminsalz der α -Naphtyloxaminsäure; in Abwesenheit von Alkohol dagegen neben dem Aethylester der α -Naphtyloxaminsäure eine in Alkohol schwer lösliche Substanz, welche er nicht näher untersuchte. Wir haben den letzteren Versuch wiederholt und das zweite Reactionsproduct als α -Dinaphtyloxamid charakterisirt.

Demnach reagirt Oxaläther mit α -Naphtylamin im Sinne der drei Gleichungen:



1) vollzieht sich bei Gegenwart, 2) und 3) bei Abwesenheit von Alkohol.

Die Umsetzung des trocknen Oxaläthers mit α -Naphtylamin wurde — ebenso wie bei den früheren Versuchen — durch 3 bis 4-

¹⁾ Diese Berichte 6, 247.