

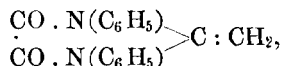
möglichen Ketten angewandt werden; wegen Mangels an experimentellen Daten ist dieses aber zur Zeit nicht durchführbar. Auf diese Regelmässigkeiten der Siedepunkte der aliphatischen Verbindungen wurde ich durch ganz analoge Regelmässigkeiten in den Geschwindigkeitsconstanten der isomeren aliphatischen Verbindungen geführt, so dass wir in diesem Fall deutlich den innigen Zusammenhang erkennen können, welcher zwischen der Structur der chemischen Verbindungen und ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften besteht.

St. Petersburg, October 1897.

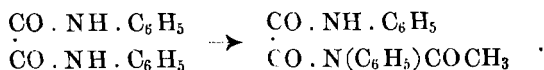
486. H. v. Pechmann: Ueber Vinylidenoxanilid.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 15. November.)

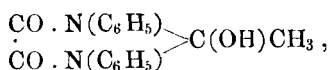
Der kürzlich erwähnte Glyoxim-*N*-phenyläther¹⁾ liefert — wie demnächst ausführlich mitgetheilt wird — beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid eine schön krystallisirende Verbindung, welcher wahrscheinlich die Formel,



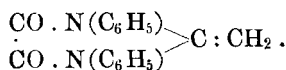
zukommt, wonach sie Oxanilid ist, in dem die beiden Imidwasserstoffatome durch das zweiwerthige Radical : C : CH₂ ersetzt sind. Wenn diese Auffassung zutrifft, sollte dieselbe Verbindung auch aus Oxanilid und Essigsäureanhydrid dargestellt werden können. Dies ist nun wirklich der Fall, und die Reaction ist wohl folgendermaassen zu erklären. Zunächst wird ein Imidwasserstoff durch Acetyl vertreten:



Dann wandert das Wasserstoffatom der anderen Imidgruppe an den Sauerstoff des Acetyles, wobei ein Fünfring geschlossen wird:



und schliesslich entsteht unter Wasserabspaltung:



Der Körper ist nach vorstehender Formel ein Glyoxalinderivat und zwar Substitutionsproduct des Tetrahydroglyoxalins, sodass er als

¹⁾ Diese Berichte 30, 2462.

Diketodiphenylmethylen-tetrahydroglyoxalin bezeichnet werden kann. Ich ziehe die einfachere Benennung Vinylidenoxanilid vor ¹⁾).

Die Reaction bietet principiell insofern nichts Neues, als sie in gewisser Beziehung als das Analogon der von Ladenburg entdeckten Bildung von Glyoxalderivaten aus *o*-Diaminen und Säureanhydriden betrachtet werden kann; charakteristisch für den neuen Körper ist jedoch die Doppelbindung zwischen einem Ringkohlenstoff und dem Kohlenstoffatom der daran haftenden Seitenkette.

Zur Darstellung wurde reines Oxanilid mit etwa der nämlichen Gewichtsmenge entwässertem Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid 6--7 Stunden, d. h. etwas länger gekocht, als bis alles Oxanilid verschwunden war. Das durch Wasser abgetrennte Krystallpulver wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, wobei etwa unverändertes Oxanilid ungelöst zurückbleibt. Farblose, stark glänzende Plättchen, Schmp. 208--210°.

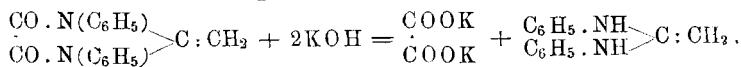
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_2$.

Procente: C 72.7, H 4.5, N 10.6.

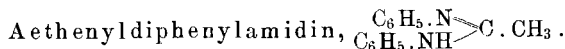
Gef. » » 72.7, » 4.7, » 10.5.

Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, ausser in Chloroform. Von conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen, die durch Dichromat nicht verändert wird.

Während die Verbindung gegen wässrige Säuren sehr beständig ist, wird sie durch alkoholische Salzsäure glatt in ihre Componenten zerlegt. Ebenso leicht, aber in anderem Sinne, wird sie durch alkoholisches Kali schon bei kurzem Erwärmen gespalten. Sie könnte dabei nach der Gleichung:



Oxalsäure und Vinylidendiphenyldiamin liefern; dieses lagert sich aber sofort um in



Die Identität der Verbindung mit diesem längst bekannten Amidin wurde zweifellos festgestellt. Wie dieses krystallisirt sie aus verdünntem Alkohol, oder — was besonders charakteristisch — aus kochendem Ligroin in langen, seidenglänzenden, verfilzten Nadeln, Schmp. 130—131°. Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 169°. Aus der salzsauren Lösung fällt Natriumnitrit ein schön kry-

¹⁾ »Vinyliden«, $\text{CH}_2 : \text{C}$ steht zu »Vinyl« $\text{CH}_2 : \text{CH}$. in denselben Beziehungen wie »Aethyliden« $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}$ zu »Aethyl« $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2$. Ueber die Benennung zweierwerthiger Radicale liegen keine Beschlüsse des Genfer Congresses vor.

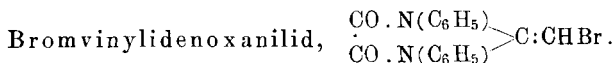
stallisirendes Nitrit, übermangansaures Kalium ein in rothen Blättchen krystallisirendes Permanganat, welches sich nach einiger Zeit zersetzt — eine, soviel ich weiss, noch nicht bekannte, für viele Amidine charakteristische Reaction. Die Lösung des reinen Amidins in conc. Schwefelsäure wird durch festes Dichromat nicht gefärbt. Sehr beständig gegen Säuren, wird es durch Salzsäure im Rohr in Essigsäure und Anilin gespalten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$.

Procente: C 80.0, H 6.7, N 13.4.

Gef. » » 80.3, » 7.0, » 13.6.

Während sowohl Oxanilid als Aethenyldiphenylamidin in alkoholischer Lösung auf Permanganat nicht oder nur langsam einwirken, wird letzteres durch Vinylidenoxanilid fast unmittelbar entfärbt; während Oxanilid gegen Brom beständig ist, wird das Vinylidenderivat leicht davon angegriffen — Reactionen, welche auf das Vorhandensein einer Doppelbindung hindeuten.



Vinylidenoxanilid verschluckt in Chloroformlösung bei 0° 2 Atome Brom und nicht mehr, während gleichzeitig Bromwasserstoff entwickelt wird. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels — am zweckmässigsten im trocknen Luftstrom — wird mit etwas Alkohol angerührt, mit Wasser versetzt, abgesaugt, in warmem Aceton aufgenommen und kalt mit Wasser ausgespritzt. Man erhält atlasglänzende Blättchen; aus viel kochendem Alkohol fallen weisse Prismen. Schmp. 189°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}BrN_2O_2$.

Procente: C 56.0, H 3.2, Br 23.3.

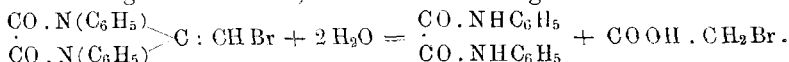
Gef. » » 56.0, » 3.7, » 22.9.

Die Verbindung ist demnach gegen Erwartung nicht das Bromadditionsproduct, sondern aus diesem durch Bromwasserstoffaustritt entstanden und besitzt vermuthlich die obige Formel. Sie entfärbt in alkoholischer Lösung Permanganat wie die bromfreie Verbindung, was auf die Anwesenheit einer Doppelbindung hindeutet. Dass das Bromatom in die aliphatische Seitenkette des Diazolringes und nicht in eines der Phenyle eingetreten ist, folgt aus der Natur der Spaltungsproducte durch alkoholisches Kali, unter welchen nur Anilin und Anilinderivate, aber nicht Bromanilin auftreten.

Während Vinylidenoxanilid durch Kali glatt in Oxalsäure und Amidin gespalten wird, tritt bei der gebromten Verbindung diese Reaction fast ganz zurück, indem nur Spuren von Oxalsäure und von einer bromhaltigen, bei 189° schmelzenden Base auftreten, welche nach ihrem Verhalten, so weit es beobachtet ist (Permanganatfällung, In-

differenz gegen conc. Schwefelsäure und Dichromat), nichts anderes als Bromäthyldiphenylamidin sein kann.

Die Hauptreaction verläuft aber in anderem Sinne. Es entsteht zunächst Oxanilid und wahrscheinlich Bromessigsäure, welche noch nicht nachgewiesen wurde, nach der Gleichung:



Das Oxanilid wird aber grösstentheils weiter in Anilin und Oxanilsäure zerlegt.

Zur Spaltung wurde die heisse alkoholische Lösung des gebromten Vinylidenoxanilids mit alkoholischem Kali bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und einen Augenblick zum Aufkochen erhitzt, worauf alsbald oxanilsaures Kalium in weissen Nadeln auskrystallisirte. Beim Ansäuern der warmen Lösung des Salzes in wenig Wasser fällt Oxanilsäure aus. Aus wenig heissem Wasser krystallisirte sie in glänzenden Nadeln, welche wasserfrei waren¹⁾ und bei 148–149° schmolzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$.

Procente: C 58.2, H 4.2.

Gef. » » 58.1, » 4.3.

Charakteristisch für die Säure ist die intensive blauviolette Färbung, welche ihre Lösung in conc. Schwefelsäure durch einige Körnchen Kaliumdichromat erleidet.

Das Filtrat vom oxanilsauren Kalium wurde behufs Bindung des freien Alkalis mit Kohlensäure gesättigt, verdunstet und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei etwas Oxanilid in glänzenden Blättchen (Schmp. 244–245°) zurückbleibt. Die saure Lösung enthielt viel Anilin und Spuren der oben als Bromäthyldiphenylamidin bezeichneten Verbindung. Bromessigsäure oder deren Zersetzungsproducte konnten bei dem kleinen Maassstabe der bisher ausgeführten Versuche nicht nachgewiesen werden.

Vorstehende Versuche wurden von Hrn. W. Schmitz ausgeführt, welchem ich hierfür meinen besten Dank ausspreche. Hr. Stud. Otto Ansel wird die Untersuchung fortsetzen und auf Analogiefälle ausdehnen.

¹⁾ Nach Klinger, Ann. d. Chem. 184, 265, krystallisirt sie mit 1 Mol. Wasser.