

säureanilids besteht. Man giesst nun in Wasser, wobei der ganze Niederschlag in Lösung gehen muss, neutralisirt unter Vermeidung zu starker Erhitzung mit Natronlauge und krystallisirt die entstandene Fällung aus viel siedendem Wasser um. Das Reactionsproduct wird so in voluminösen, weichen, rein weissen Nadelchen vom Schmp. 113° erhalten.

$C_{14}H_{14}N_2O$. Ber. C 74.34, H 6.19, N 12.39.

Gef. » 74.23, » 6.40, » 12.11.

Das Anilidoessigsäureanilid wurde zuerst von Wilm und Wischin¹⁾, später von Meyer²⁾ beschrieben. Die Beschreibung der Verbindung stimmt mit meinen Beobachtungen vollkommen überein, nur ist der Schmp. um 2° niedriger, bei $110-111^{\circ}$ angegeben worden.

Es sind nunmehr die folgenden Verbindungen bekannt:

Anilidomalonsäure, Schmp. 121° (Blank l. c. 115°).

Anilidomalonsäureäthylester, Schmp. $44-45^{\circ}$ ³⁾.

Anilidomalonanilsäure, Schmp. 157° .

Anilidomalonsäuredianilid, Schmp. 162° ⁴⁾.

Dianilidomalonsäureäthylester, Schmp. $117-118^{\circ}$ ⁵⁾.

73. Arnold Reissert und J. Scherk:

Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf substituirte Nitrotoluole.

[Aus dem Pharmakolog. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Im Anschluss an die vor Jahresfrist publicirten Versuche des Einen von uns⁵⁾ über die Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Nitrotoluole haben wir einige weitere Nitrotoluolderivate in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Die folgenden Verbindungen wurden der Reaction unterworfen:

1. Nitro-*m*-xylol, ($CH_3 : CH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 4$).

2. *p*-Nitro-*m*-kresolmethyläther, ($OCH_3 : CH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 4$).

3. *o*-Nitrophenylessigsäureäthylester.

4. *o*-Nitro-*p*-toluidin, ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$).

Während bei den unter 1 und 2 angeführten Substanzen die Condensation mit dem Oxalester in der früher⁶⁾ beschriebenen Weise

¹⁾ Zeitschr. für Chem. 1868, 74. ²⁾ Diese Berichte 8, 1156.

³⁾ R. Curtiss, Amer. Chem. Journ. 19, 691.

⁴⁾ Conrad und Bischoff, Ann. d. Chem. 209, 231.

⁵⁾ A. Reissert, diese Berichte 30, 1030. ⁶⁾ loc. cit.

verlief und zu den entsprechenden Nitrophenylbrenztraubensäuren führte, konnte bei dem Nitrotoluidin lediglich der Eintritt des Oxal-esterrestes in die Amidogruppe erzielt werden. Es entstehen hier je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Körper, nämlich *m*-Nitro-*p*-toluidooxalsäure (Nitrotolyloxaminsäure) und Di-*m*-nitro-di-*p*-tolyloxamid.

Der *o*-Nitrophenyleessigsäureäthylester endlich reagirt gleichfalls mit Oxalester und Natriumäthylat, wie aus der beim Zusammenbringen der entsprechenden Reagentien eintretenden Färbung und der Entstehung eines sauren Reactionsproductes hervorgeht, doch konnte die entstehende Substanz wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit nicht in einem zur näheren Untersuchung geeigneten Zustande gewonnen werden.

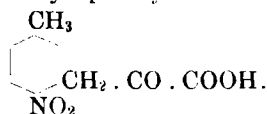
Die von dem Einen von uns (loc. cit.) beschriebenen Umwandlungen der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure wurden an dem aus dem Nitro-*m*-xylol gewonnenen Product von neuem studirt, und es zeigte sich dabei vollkommene Uebereinstimmung zwischen den beiden substituirten Phenylbrenztraubensäuren.

Experimenteller Theil.

1. Oxalsäureäthylester und Nitro-*m*-xylol,



o-Nitro-*m*-methyl-phenylbrenztraubensäure,



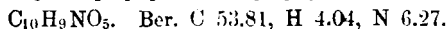
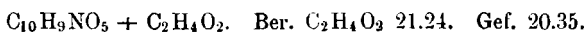
92 g Natrium werden in 1840 g absoluten Alkohols gelöst, zu der abgekühlten Lösung 292 g Oxalsäureäthylester und 302 g Nitro-xylol zugesetzt und das Gemisch in einer mit durchbohrtem Kork und capillarem Abzugsrohr versehenen Flasche im Thermostaten drei Tage lang auf annähernd 40° erwärmt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, beginnt das Gemisch sich roth zu färben, und nach Beendigung des Erwärmens besteht der Flascheninhalt aus einer dickflüssigen, dunkelrothen, undurchsichtigen Masse.

Unter vorsichtiger Vermeidung von Erwärmung, da die entstandene Säure in alkalischer Lösung sich leicht in ihre Componenten spaltet, wird dann die Flüssigkeit angesäuert und der Alkohol im Wasserbade ziemlich vollständig abgetrieben. Der Rückstand wird in Aether aufgenommen und die restirende Salzmasse nochmals ausgeäthert. — Da der Aether, zugleich mit der gebildeten *o*-Nitro-*m*-methyl-phenylbrenztraubensäure, auch das noch unverändert gebliebene Nitro-*m*-

xylol aufnimmt, so wird zur Trennung dieser beiden Producte die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge so lange durchgeschüttelt, bis sich die Natronlauge nur noch schwach roth färbt. Die vom Aether abgetrennte alkalische Flüssigkeit wird dann vorsichtig mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, wobei sich nur wenig Säure ausscheidet, über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tage mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Das ausgeschiedene Oel erstarrt bald zu einer halbfesten Masse, welche durch nochmaliges Lösen in Natronlauge, Filtriren und Ansäuern gereinigt wird. Wird die alkalische Lösung der Säure sofort mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so erhält man ein dunkles Oel, das ausserordentlich schwer zum Erstarren gebracht werden kann. Der Rest der Säure wird aus den wässrigen Flüssigkeiten durch Ausäthern gewonnen, und zwar ist dasselbe so lange fortzusetzen, bis sich die Flüssigkeit auf Zusatz von Alkali nur noch schwach roth färbt. Die Ausbeute beträgt im günstigsten Falle 30 pCt. des angewandten Nitro-*m*-xylols. Aus dem von der Säure befreiten Aether wurden 100 g Nitro-*m*-xylol zurückgewonnen. Alle Versuche, die Ausbeute durch Aenderung der Temperatur, der Mengenverhältnisse, oder durch längere Einwirkungsdauer zu steigern, waren ohne Erfolg.

Um die *o*-Nitro-*m*-methyl-phenylbrenztraubensäure analysenrein zu erhalten, trocknet man sie zuerst auf Thontellern und krystallisirt sie dann mehrmals aus Eisessig um.

Man erhält so gelbe, kleine Krystalle, welche 1 Mol. Krystall-essigsäure enthalten und dieselbe bei 100° verlieren.



Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 193°. In Wasser ist sie schwer löslich, etwas leichter in Benzol und Chloroform, sehr leicht dagegen in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig.

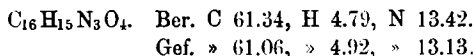
Die Salze sind wenig charakteristisch, die Lösungen der Alkalisalze sind tief roth gefärbt. Die Färbung des Natriumsalzes ist noch bei einer Verdünnung von 1:50000 erkennbar. Die Lösungen der Säure in Natriumcarbonat sind weit schwächer gefärbt. Eisenchlorid färbt die wässrigen Lösungen der Säure tief grün.

Die rothgelben Baryum- und Calcium-Salze sind in Wasser etwas schwerer löslich als die Alkalisalze. Von den Salzen der Schwermetalle zeichnet sich das Bleisalz durch seine schöne orangerothe Farbe aus. Das Kupfersalz erhält man in braunen, das Wismuthsalz in gelben, das Quecksilber- und Silber-Salz in gelbweissen Massen.

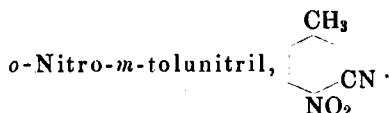
Dass der beschriebenen Verbindung die oben angegebene Constitution und nicht die der isomeren *p*-Nitrosäure zukommt, wurde

durch ihre weiter unten beschriebene Ueberführung in das methylirte Oxindol bewiesen.

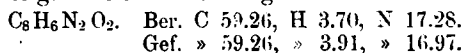
Das Phenylhydrazon, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$, wird in der Weise dargestellt, dass man 2.23 g *o*-Nitro-*m*-methylphenylbrenztraubensäure in viel heissem Wasser löst, die Lösung mit 1.45 g (1 Mol.) salzsaurem Phenylhydrazin versetzt und einige Zeit im Sieden erhält. Es fällt ein hellgelbes Oel aus, das beim Erkalten der Flüssigkeit zu einer hellgelben Krystallmasse erstarrt. Dieselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, ist dagegen in Wasser und Ligroin unlöslich. Zur Reinigung löst man das Hydrazon in Alkohol, filtrirt und setzt zu der kalten Lösung so lange Wasser hinzu, als die entstehende Trübung noch verschwindet. Nach einiger Zeit krystallisirt das Hydrazon in kleinen, gelben, harten Krystallen; es schmilzt bei 150° nach vorherigem Sintern unter Zersetzung.



Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Nitro-m-methyl-phenylbrenztraubensäure.



Zur Darstellung dieser Verbindung werden 8.92 g *o*-Nitro-*m*-methyl-phenylbrenztraubensäure (1 Mol.) in der zehnfachen Menge Wassers suspendirt, zu der siedenden Flüssigkeit 5.6 g Natriumnitrit (2 Mol.), in Wasser gelöst, langsam zugegeben und darauf, während die Lösung beständig im Sieden erhalten wird, 29.2 g zehnpromentiger Salzsäure zugetropft. Die *o*-Nitro-*m*-methyl-phenylbrenztraubensäure geht unter starker Kohlensäureentwicklung in Lösung. Nachdem alle Salzsäure zugesetzt ist, erhält man noch kurze Zeit im Sieden, filtrirt und lässt die Flüssigkeit erkalten. Innerhalb kurzer Zeit bildet sich ein aus schwach gelblich gefärbten Krystallen bestehender Niederschlag. Beim Ausäthern der wässrigen Lösung erhält man noch weitere Mengen derselben Substanz. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird das Reactionsproduct gereinigt. Der Schmelzpunkt ist nicht bestimmt. Der Körper schmilzt theilweise bei 78° , aber erst bei 120° verflüssigt er sich vollständig.

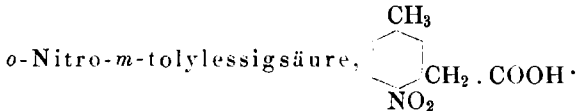


Die Verbindung ist ebenso, wie dies von dem Einen von uns (loc. cit.) beim *o*-Nitrobenzonitril gefunden wurde, dadurch ausgezeichnet, dass sie mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol geschüttelt eine intensiv blaue Lösung giebt.

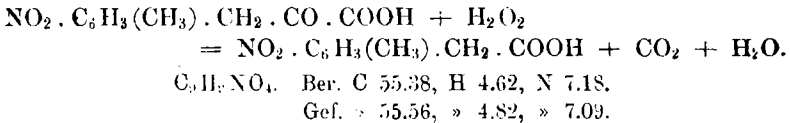
Das Nitrotolunitril löst sich leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, etwas schwerer in Benzol. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird es unter Entwicklung von Ammoniak verseift.

Oxydation der o-Nitro-m-methylphenylbrenztraubensäure. .

a) *Mit Wasserstoffsperoxyd.*

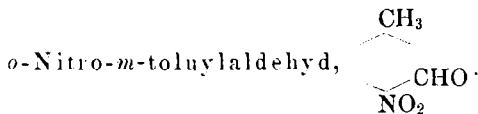


Die *o*-Nitro-*m*-methylphenylbrenztraubensäure wird in der Weise mit Wasserstoffsperoxyd oxydirt, dass man die Säure in der zwanzigfachen Menge zweiprocentiger Natronlauge löst und die alkalische Lösung so lange mit Wasserstoffsperoxyd versetzt, bis die rothe Lösung beinahe entfärbt ist. In nahezu quantitativer Ausbeute wird die *o*-Nitro-*m*-tolylessigsäure als Oxydationsproduct erhalten. Der alkalischen Lösung wird sie durch Ansäuern entzogen, und geringe in Lösung bleibende Mengen werden durch Aether extrahirt. Beim Ansäuern der alkalischen Oxydationsflüssigkeit macht sich eine starke Kohlensäureentwicklung bemerkbar. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



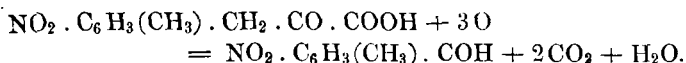
Gereinigt wird die Säure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 149°. In Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform löst sie sich leicht schon in der Kälte, etwas schwerer in Benzol. — Die Salze sind wenig charakteristisch. Die Salze des Natriums, Baryums, Calciums lösen sich leicht farblos in Wasser. Das grüne Kupfersalz ist ebenfalls in Wasser leicht löslich. Die Salze des Silbers, Quecksilbers und des Bleis werden in schwach gelb gefärbten Massen erhalten.

b) *Mit Chromsäuregemisch.*



Diese Oxydation wird folgendermaassen ausgeführt: 17.5 g Säure werden in Wasser suspendirt, mit 175 g 10-procentiger Schwefelsäure versetzt, hierzu 16 g (entsprechend zwei Atomen Sauerstoff) Kaliumbichromat, in Wasser gelöst, zugegeben und durch das Gemisch so

lange Wasserdampf geleitet, bis das Destillat nicht mehr milchig getrübt ist. Nach längerem Stehen scheiden sich aus der trüben Flüssigkeit prachtvolle, dünne, seidenglänzende Nadeln ab, welche einen angenehmen Geruch besitzen. Es ist der Aldehyd der *o*-Nitro-*m*-toluylsäure. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:



$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3$. Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.48.

Gef. » 57.92, » 4.60, » 8.57.

Der Schmelzpunkt des Aldehyds liegt bei 61°. Er löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig. Mit Wasser erhitzt verflüssigt er sich zu einem Oel, das beim Erkalten wieder krystallisirt. Die Ausbeute ist eine geringe. Die angewandten 17.5 g *o*-Nitro-*m*-methylphenylbrenztraubensäure lieferten nicht mehr als 0.5 g *o*-Nitro-*m*-toluylaldehyd. Wendet man mehr als zwei Atome Sauerstoff auf ein Molekül *o*-Nitro-*m*-methylphenylbrenztraubensäure an, etwa die theoretische Menge von drei Atomen, so ist die Ausbeute eine noch schlechtere.

Die Hauptmenge der Säure ist in der mit Wasserdampf behandelten Flüssigkeit in eine braunrothe, undefinirbare Masse verwandelt. Durch weitere Oxydation mit überschüssigem Kaliumbichromat und Schwefelsäure werden daraus geringe Mengen zweier Säuren erhalten. Die eine Säure, welche sich beim Erkalten der Lösung abscheidet, zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 217° und besitzt dieselben Lösungsverhältnisse wie die schon bekannte *o*-Nitrotoluylsäure, ($\text{COOH} : \text{NO}_2 : \text{CH}_3 : 1 : 2 : 5$), ist also jedenfalls mit dieser Säure, deren Schmp. bei 219° liegend angegeben wird, identisch.

Durch Ausäthern der Flüssigkeit erhält man die andere Säure. Sie lässt sich leicht aus Wasser umkrystallisiren und wird daraus in farblosen Nadeln vom Schmp. 139° erhalten. Diese Verbindung besteht wahrscheinlich aus noch nicht vollständig reiner Nitrotuyl-essigsäure. Die geringe Menge der erhaltenen beiden Säuren gestattete nicht die genauere Untersuchung derselben.

o-Nitro-*m*-toluylaldehydphenylhydrazon,

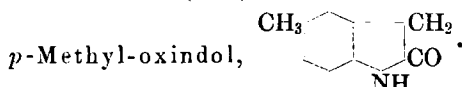


Löst man 0.2 g *o*-Nitro-*m*-toluylaldehyd in sehr wenig Eisessig in der Kälte und giebt zu dieser Lösung einen Tropfen Phenylhydrazin, so krystallisirt nach kurzer Zeit aus der Lösung das Phenylhydrazon des *o*-Nitro-*m*-Toluylaldehyds in tiefrothen, glänzenden Nadeln, die

sich leicht aus wenig Eisessig umkrystallisiren lassen und bei 150° schmelzen. In Eisessig, Aceton und Alkohol ist das Hydrazon leicht löslich.

$C_{14}H_{13}N_3O_2$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.60.

Reduction der o-Nitro-m-tolylessigsäure mit Zinn und Salzsäure.

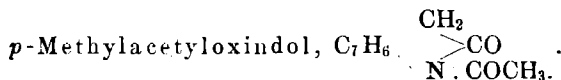


10 g *o*-Nitro-*m*-tolylessigsäure werden in 200 g Wasser suspendirt und die Mischung mit 100 g 10-procentiger Salzsäure und der genügenden Menge granulirten Zinns versetzt. Darauf wird die Flüssigkeit am Rückflusskühler eine Stunde lang erwärmt, vom unveränderten Zinn abfiltrirt, zur Ausfällung des in Lösung gegangenen Zinns alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein krystallinischer, fast farbloser Körper, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Nadeln erhalten wird. Nach vorherigem Sintern schmilzt er bei 168°.

C_9H_9NO . Ber. C 73.47, H 6.12, N 9.52.

Gef. » 73.29, » 6.33, » 9.72.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig. In alkalischen Flüssigkeiten löst sie sich leichter als in Wasser.



5 g *p*-Methyloxindol werden mit wenig überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler zwei Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche sich aus Wasser gut umkrystallisiren lässt und daraus in kleinen, schwach gelb gefärbten Nadeln erhalten wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 161°. In Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig ist der Körper leicht löslich, schwerer in Benzol und Chloroform.

$C_{11}H_{11}NO_2$. Ber. C 69.84, H 5.82, N 7.41.

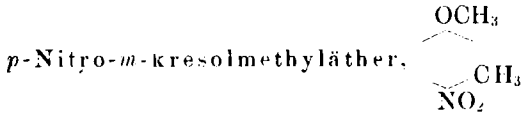
Gef. » 70.07, » 5.95, » 7.50.

2. Oxalsäureäthylester und *p*-Nitro-*m*-kresolmethyläther.

Durch Nitriren von *m*-Kresol nach der Methode von Städell¹⁾ entstehen gleichzeitig zwei Mononitroproducte von der Constitution $OH : CH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 4$ und $OH : CH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 6$. Die erstere dieser Verbindungen haben wir gemeinsam nach Ueberführung in ihren

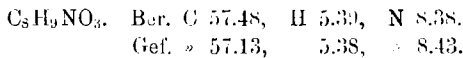
¹⁾ Ann. d. Chem. 217, 51, 259, 208; diese Berichte 22, 215.

Methyläther, der Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat unterzogen, die zweite wurde von dem Einen von uns schon früher der gleichen Behandlung unterworfen; die dabei erhaltenen Resultate sind in der folgenden Abhandlung kurz beschrieben.

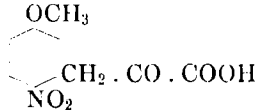


Diese Verbindung ist noch nicht beschrieben worden. Sie wurde dargestellt durch Ueberführung des Nitrokresols in sein Silbersalz und Digeriren des sorgfältig getrockneten Salzes mit Alkohol und einem kleinen Ueberschuss von Jodmethyl während 8 Stunden in einer Druckflasche im Wasserbade.

Der Aether schmilzt bei 55° und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man ihn in langen, glänzenden Nadeln.



o-Nitro-*m*-methoxy-phenylbrenztraubensäure



Die Condensation des Nitrokresolmethyläthers mit Oxalsäureäthylester wurde mit alkoholfreiem Natriumäthylat in ätherischer Lösung vorgenommen.

3.4 g alkoholfreies Natriumäthylat werden in 34 g völlig wasserfreien Aethers suspendirt und hierzu 7.3 g Oxalsäureäthylester unter fortwährendem Schütteln langsam zugegeben. Unter schwachem Erwärmen geht das Natriumäthylat zum grossen Theil in Lösung. Zu dieser Lösung werden 8.4 g *p*-Nitro-*m*-kresolmethyläther, in Aether gelöst, zugegeben. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur roth. Nach zwei Tagen ist die Reaction beendet, und es hat sich während dieser Zeit ein rothes Natriumsalz ziemlich reichlich in der ätherischen Flüssigkeit abgeschieden. Um die Säure hieraus zu gewinnen, giebt man Wasser zu der Lösung und trennt die wässrige Flüssigkeit, welche das Natriumsalz gelöst enthält, vom Aether. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung scheidet sich die gebildete Säure zum grössten Theil sofort in gelben Flocken ab. Aus dem Filtrat erhält man durch Ausäthern ein gelbes Oel, das bald erstarrt. Beide Portionen werden nach dem Trocknen auf Thontellern vorsichtig aus wenig Eisessig umkrystallisirt. Man erhält

so die *o*-Nitro-*m*-methoxy-phenylbrenztraubensäure in kleinen, hellgelben Krystallen vom Schmp. 128°. Um die Säure analysenrein zu erhalten, krystallisirt man sie noch einmal aus Eisessig um und trocknet sie zuerst im Vacuum und dann im Trockenschranke bei 100°.

$C_{10}H_9NO_6$. Ber. C 50.21, H 3.77, N 5.86.
Gef. » 50.33, » 3.83, » 5.88.

Die *o*-Nitro-*m*-methoxy-phenylbrenztraubensäure löst sich leicht in Aether, Aceton, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Chloroform. In Wasser ist die Säure ziemlich schwer löslich.

Die Alkalisalze lösen sich mit intensiv dunkelrother Farbe in Wasser, die Baryum- und Calcium-Salze sind nur schwach gelbroth gefärbt und auch leicht in Wasser löslich. Von den Salzen der Schwermetalle erhält man das Bleisalz in gelbrothen, das Quecksilbersalz und Silbersalz in weissen, das leicht lösliche Kupfersalz in grünen Massen.

3. Oxalsäureäthylester und *o*-Nitrophenylessigsäureäthylester.

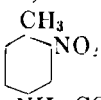
Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, haben die Condensationsversuche zwischen Oxalester, Natriumäthylat und Nitrophenylessigester insofern nicht den gewünschten Erfolg gehabt, als das entstehende Condensationsproduct, dessen Lösung tief blau gefärbt ist, wegen seiner Zersetzlichkeit nicht in reinem Zustande isolirt werden konnte. Es sei daher hier nur der bisher unbekante

o-Nitrophenylessigsäureäthylester, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$,

beschrieben. Die Nitrophenylessigsäure, deren wir bedurften, wurde nach dem Verfahren des Einen von uns¹⁾ durch Oxydation der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Wasserstoffsperoxyd dargestellt. Die Esterificirung geschah durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure. Aus wenig 95-procentigem Alkohol umkrystallisirt, wird der Ester in langen, spiessigen Nadeln vom Schmp. 69° erhalten. Er ist in den gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich.

$C_{10}H_{11}NO_4$. Ber. C 57.42, H 5.26, N 6.70.
Gef. » 57.01, » 5.27, » 6.87.

4. Oxalsäureäthylester und *o*-Nitro-*p*-toluidin, ($\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$).

m-Nitro-*p*-tolylloxaminsäure, 
NH. CO. COOH

9.2 g Natrium (4 Mol.) werden in 180 g absoluten Alkohols gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen mit 29.2 g Oxalsäureäthyl-

¹⁾ A. Reissert, diese Berichte 30, 1043.

ester (2 Mol.) und 15.3 g *o*-Nitrotoluidin (1 Mol.), in Alkohol gelöst, versetzt. Die Mischung lässt man bei Zimmertemperatur 24 Stunden lang stehen; nach Ablauf dieser Zeit hat sich ein hellgelbes Salz krystallinisch ausgeschieden, welches sich beim Umschütteln des Flascheninhalts noch vermehrt.

Dieses Salz wird abgesogen, in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit wenig Salzsäure angesäuert. Es fällt eine weisse, gelatinöse Masse aus, welche hartnäckig Wasser zurückhält. Die so gewonnene Nitrotolyloxaminsäure wird in der Weise gereinigt, dass man die Säure in heissem Alkohol löst, diese Lösung mit alkoholischem Ammoniak versetzt, das ausgeschiedene Ammoniaksalz nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol in wenig Wasser löst und die wässrige Lösung ansäuert. Die abgeschiedene Säure wird nochmals aus Wasser umkrystallisirt und zuerst längere Zeit im Vacuum, dann im Trockenschranke bei 100° getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 179°. In heissem Wasser ist die Säure ziemlich leicht löslich, leichter löst sie sich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, sehr schwer dagegen in Benzol und Chloroform.

$C_9H_8N_2O_5$. Ber. C 48.21, H 3.57, N 12.50.
Gef. » 48.31, » 3.84, » 12.34.

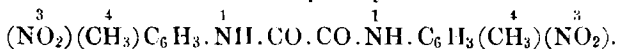
Von den Salzen dieser Säure ist das Natriumsalz das charakteristischste. Dasselbe wird auf die oben beschriebene Weise gewonnen und nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weichen, hellgelb gefärbten Nadeln erhalten.

$C_9H_7N_2O_5Na$. Ber. Na 9.35. Gef. Na 9.16.

Um zu beweisen, dass die erhaltene Säure thatsächlich eine Oxaminsäure und keine nitrirte Brenztraubensäure ist, wurde *o*-Nitrotoluidin ohne Anwendung von Natriumäthylat mit der zehnfachen Menge Oxalsäureester am Rückflusskühler zwei Stunden lang gekocht¹⁾. Das Reaktionsgemisch wurde zur Verseifung des gebildeten Nitrotolyloxaminsäureesters mit Natronlauge alkalisch gemacht und aus dem Filtrat die freie Säure durch Ausäuern gewonnen. Die so erhaltene Säure scheidet sich, ebenso wie die nach dem ersten Verfahren erhaltene, in weissen, gelatinösen Massen ab, die hartnäckig Wasser zurückhalten. Der Schmelzpunkt liegt ebenfalls bei 179°.

$C_9H_8N_2O_5$. Ber. C 48.21, H 3.57, N 12.50.
Gef. » 47.93, » 3.78, » 12.36.

Di-*m*-nitro-di-*p*-tolyloxamid,



Werden bei der Condensation des *o*-Nitrotoluidins mit Oxalester auf 1 Molekül *o*-Nitrotoluidin 2 Moleküle Natriumäthylat und ein Molekül Oxalester angewendet, so erhält man neben der Nitrotolylox-

¹⁾ Vgl. R. Meyer, diese Berichte 29, 2640.

aminsäure in nicht unbedeutenden Mengen, aber immerhin noch als Nebenproduct, das Oxamid dieser Säure. Diese Condensation wird genau so ausgeführt, wie die erste, nur mit dem Unterschied, dass die Mischung im Thermostaten 24 Stunden lang auf 30° erwärmt wird. Das Natriumsalz der Nitrotolyloxaminsäure scheidet sich hierbei nicht krystallinisch, sondern in gelben, gallertartigen Massen ab. Zugleich bildet sich das Oxamid als gelbbrauner, fester Niederschlag. Zur Gewinnung des Oxamids verdünnt man die alkoholische Lösung mit Wasser, wobei das Natriumsalz in Lösung geht, das Oxamid ungelöst bleibt. Nach dem Absaugen und Trocknen krystallisirt man dann das Oxamid zweimal aus Eisessig um. Es ist darin sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln, die zu Krystallhäufchen vereinigt sind. Gegen Säure und Alkali verhält sich der Körper indifferent, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform ist das Oxamid entweder gar nicht oder ausserordentlich schwer löslich.

$C_{16}H_{14}N_4O_6$. Ber. C 53.63, H 3.91, N 15.64.
Gef. » 53.79, » 4.19, » 15.32.

74. Arnold Reissert: Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Nitrokresolmethyläther,

($OCH_3 : CH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 6$).

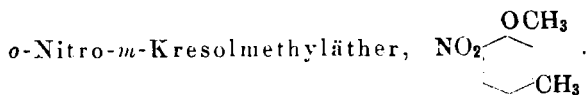
[Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Im Anschluss an die vorige Mittheilung sei hier in Kürze über das Ergebniss der Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf den Nitrokresolmethyläther von der oben angegebenen Stellung der Substituenten berichtet.

Die gewonnene *m*-Methoxy-*p*-nitro-phenylbrenztraubensäure schliesst sich in ihrem Verhalten, namentlich was die Färbung der Alkalisalze betrifft, vollkommen an die früher beschriebenen Säuren dieser selben Gruppe an.

Bei diesen Versuchen hatte ich mich der Unterstützung meines Assistenten, Hrn. Dr. Michaels, zu erfreuen.



Dieser Aether wurde in derselben Weise, wie in der vorigen Abhandlung für die isomere Verbindung beschrieben, aus dem Silbersalz des entsprechenden Nitrokresols mit Jodmethyl dargestellt. Aus wenig