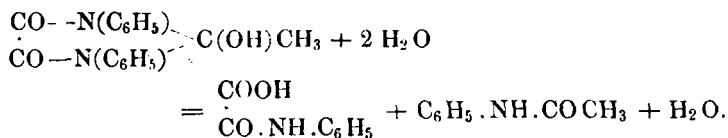


1. Die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure erleidet auf Zusatz einiger Körnchen festen Kaliumdichromats keine Veränderung. Daraus folgt, dass Acetyloxanilid nicht vorliegt, weil dieses dabei die Tafel'sche Farbenreaction zeigen müsste¹⁾.

2. Die Verbindung ist in verdünnten Alkalien löslich und wird, wenn man nicht zu lange wartet, durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Diese Eigenschaft ist mit der Acetoxanilidformel nicht vereinbar, wohl aber mit der Oxyäthylidenoxanilidformel, nach welcher die Verbindung auch als Essigsäure aufgefasst werden kann, deren Ketonsauerstoffatom durch zwei Amidogruppen ersetzt ist, welche symmetrisch durch zwei Phenyle und ein Oxalyl substituiert sind.

Die alkalische Lösung trübt sich bei längerem Stehen oder sogleich beim Erwärmen in Folge der Abscheidung von Acetanilid. Das Filtrat enthält oxanilsaures Salz, sodass Spaltung erfolgt ist nach der Gleichung:

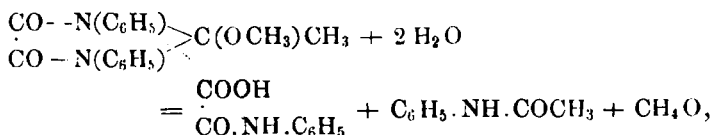


Eine der Amidinspaltung des Vinylidenoxanilids²⁾ analoge Reaction wurde dabei nicht beobachtet.

3. Gegen Diazomethan verhält sich die Verbindung ebenfalls wie eine Säure, indem sie methyliert wird, und zwar tritt die Methylgruppe an ein Sauerstoffatom:



Die Richtigkeit dieser Auffassung folgt aus der Spaltung des Methyläthers durch alkoholisches Kali. Diese erfolgt nach der Gleichung:

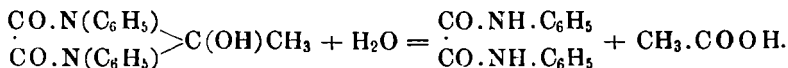


also in demselben Sinn wie bei der Hydroxylverbindung — nur viel langsamer, und erst nach mehrstündigem Kochen, wodurch das gebildete Acetanilid gleichzeitig weiter verseift wird.

¹⁾ Es möge hier erwähnt werden, dass die Reaction, welche durch die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}$ hervorgerufen wird, ausbleibt, wenn an die Stelle des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms z. B. Acetyl getreten ist. So giebt reines Diacetanilid die Tafel'sche Reaction nicht.

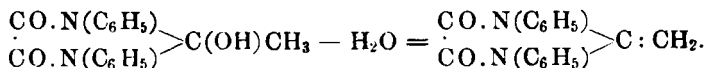
²⁾ Diese Berichte 33, 614.

4. Durch Säuren wird Oxyäthylidenoxanilid in demselben Sinn zerlegt wie Vinylidenoxanilid, indem als Spaltproducte Oxanilid und Essigsäure auftreten:



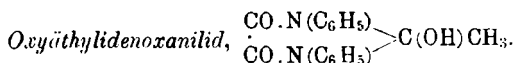
Der Methyläther liefert beim Erwärmen mit Salzsäure ebenfalls Oxanilid, wodurch er wiederum als *O*-Aether charakterisirt wird.

5. Wird Oxyäthylidenoxanilid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, so geht es unter Wasserverlust in Vinylidenoxanilid über:



Die Homologen des Oxyäthylidenoxanilids entstehen, wenn man statt Essigsäureanhydrid dessen Homologe auf Glyoxim-*N*-phenyläther einwirken lässt. Auf diesem Wege haben wir Oxypropylidenoxanilid mittels Propionsäureanhydrids dargestellt, welches in jeder Beziehung dem Essigsäurederivat entspricht.

Experimentelles.



Je 3 g Glyoxim-*N*-phenyläther (einmal aus Alkohol umkrystallisirt) werden in einem Kölbchen mit 15 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Drahtnetz über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt, worauf man die Flamme sofort entfernt und zur Mässigung der Reaction, weil sonst Oxanilid entsteht, aus einem Tropftrichter portionenweise 8–10 ccm Essigsäureanhydrid zufließen lässt und darauf achtet, dass die Reaction nie vollständig aufhört. Nach ca. 3 Minuten kühlt man die braune Lösung ab, versetzt mit 20–25 ccm Wasser und ebensoviel Alkohol, kocht auf, fügt Wasser bis zur Trübung hinzu und saugt nach einiger Zeit den entstandenen Niederschlag ab. Dieser wird mit verdünnter Natroulauge digerirt, das ungelöst bleibende Oxanilid abfiltrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Zur Reinigung wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Weisse, glänzende Blättchen, Schmp. 174°. Ausbeute 2.5–3 g.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 68.1, H 5.0, N 9.9.
Gef. » 68.3, » 5.1, » 10.0.

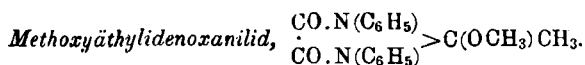
Leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol und Aether. Unlöslich in Wasser. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und wird durch Kaliumbichromat

nicht verändert. Unlöslich in Soda, löslich in verdünnten Alkalien. Diese Lösung giebt bei Abwesenheit von überschüssigem Alkali mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag. Gegen Permanganat ist die alkalische Lösung relativ beständig.

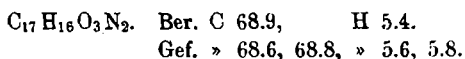
Erwärmt man die Verbindung in alkalischer Lösung kurze Zeit, so entsteht ein Niederschlag, welcher durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als Acetanilid identificirt wurde. Aus dem angesäuerten Filtrat extrahirt Aether Oxanilsäure, Schmp. 151°. Diese Spaltung findet partiell auch schon beim Stehen der alkalischen Lösung in der Kälte statt.

Uebergiesst man die Verbindung mit Alkohol und erwärmt mit etwas concentrirter Salzsäure, so entsteht ein Niederschlag von Oxanilid, Schmp. 247°.

0.5 g der Verbindung wurden in Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat 2—3 Minuten gekocht. Auf Zusatz von Wasser und etwas Alkohol fielen 0.5 g Vinylidenoxanilid aus.



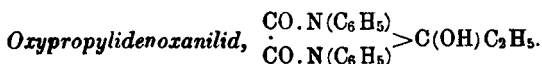
Fein gepulvertes Oxyäthylidenoxanilid wird bei 0—5° allmählich in die äquimolekulare Menge concentrirtes, ätherisches Diazomethan eingetragen. Lässt man über Nacht stehen, so hat sich am nächsten Morgen der Methyläther in weissen Nadeln abgeschieden. Krystallisirt aus viel heissem Alkohol in weissen, weichen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 223—224°.



Schwer löslich selbst in heissem Alkohol. Unlöslich in verdünnten Alkalien. Giebt die Tafel'sche Reaction nicht.

Gegen Alkalien, in welchen er unlöslich ist, ist der Methyläther viel beständiger als die Hydroxylverbindung. 1 g Methyläther wurde in alkoholischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali gekocht, wobei sich allmählich ein gallertartiges Alkalisalz abschied. Nach zweistündigem Kochen zeigte die Flüssigkeit noch alkalische Reaction, und auf Zusatz von Wasser fiel unveränderter Methyläther aus. Das Filtrat gab an Aether Anilin ab, nach dem Ansäuern extrahirte Aether Oxanilsäure, Schmp. 151°.

0.5 g Methyläther wurden mit 5 ccm Alkohol und 1 ccm concentrirter Salzsäure 10 Minuten gekocht. Dabei verwandeln sich die Nadeln des Methyläthers allmählich in Blättchen, welche bei 247° schmelzen und alle Eigenschaften des Oxanilids besitzen.



Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man wie beim Oxyäthylidenoxanilid. Je 3 g Glyoxim-*N*-phenyläther werden mit 12–15 ccm Propionsäureanhydrid über freier Flamme zum beginnenden Sieden erhitzt und nach Entfernung der Flamme in Portionen mit 8–10 g Propionsäureanhydrid versetzt in dem Maasse, dass eben noch eine sichtbare Reaction stattfindet. Nach 2–3 Minuten ist die Umsetzung vollendet. Man fügt 30–40 ccm Wasser und 20–25 ccm Alkohol zu und kocht, bis eine annähernd homogene Lösung entstanden ist. Dann lässt man erkalten und versetzt mit Wasser, bis die dadurch hervorgerufene Trübung nicht mehr zunimmt. Am nächsten Tag ist die Flüssigkeit von weissen, weichen Nadeln durchsetzt, welche abgesaugt, auf Thon gestrichen, hierauf mit Aether und Ligroïn angerührt und wieder abgesaugt werden. Zur Reinigung löst man in wenig heissem Chloroform und versetzt mit Ligroïn, worauf die Verbindung in farblosen Prismen ausfällt. Diese lassen sich leicht auch aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Schmp. 160°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 68.9, H 5.4, N 9.5.
Gef. • 68.6, • 5.5, • 9.5.

Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aether. Unlöslich in Wasser. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und wird durch Dichromat nicht verändert.

Löslich in Alkalien. Beim Erwärmen dieser Lösung entsteht Propionanilid, Schmp. 105°, aus dem Filtrat scheiden verdünnte Säuren Oxanilsäure, Schmp. 151°, ab.

Beim Erwärmen mit Alkohol und etwas rauchender Salzsäure entsteht ein Niederschlag von Oxanilid, Schmp. 247°.

Beim Kochen mit Propionsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumpropionat entsteht Methylvinylidenoxanilid, Schmp. 274–275°¹⁾.

¹⁾ Diese Berichte 33, 620.