

Druck). Wir haben an unserem Thermometer bei 735 mm Druck für Tetraphenylmethan 429<sup>o</sup> und für Schwefel 443<sup>o</sup> beobachtet (berechnet für Schwefel 443<sup>o</sup>).

Zu den von Gombert angegebenen sonstigen Eigenschaften haben wir wenig hinzuzufügen. In kaltem Eisessig ist das Tetraphenylmethan unlöslich, in siedendem, wie bereits erwähnt, ausserordentlich schwer löslich. Siedendes Benzol löst reichliche Mengen auf, die sich beim Erkalten grösstentheils wieder ausscheiden. Ein vorzügliches Lösungsmittel ist Aethylenbromid, worin es in der Siedehitze sehr gut löslich ist. Man erhält es daraus beim Erkalten in sehr schönen, grossen, farblosen, glänzenden, langen Nadeln. Englische Schwefelsäure löst den Kohlenwasserstoff nicht. Bemerkenswerth ist noch, dass das Tetraphenylmethan leicht in schönen, dünnen, irisirenden Krystallnadeln sublimirt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Genf, December 1902. Universitätslaboratorium.

## 82. G. Koller: Ueber Substitutionsproducte diacylirter Diamine der Benzolreihe mit verschiedenen Säureresten. I.

(Eingegangen am 26. Januar 1903.)

Ueber diacylirte Diamine der Benzolreihe, welche verschiedene Säurereste enthalten, liegen bisher nur wenige Angaben vor, obwohl diese Verbindungen und besonders deren Substitutionsproducte nach verschiedenen Richtungen Interesse bieten. Es ist daher eine grössere Untersuchung über dieses Gebiet in Angriff genommen worden; die bisher erhaltenen Resultate sollen im Folgenden kurz mitgetheilt werden.

Als Ausgangsproducte wurden für die ersten Versuche *p*-Phenyldiamin einerseits und Oxalsäure und Essigsäure als Acylreste andererseits gewählt. Die zu erwartende Acetylamidophenylloxaminsäure ist für die *m*-Reihe bereits von Schiff und Ostrogovich (Ann. d. Chem. 293, 386) beschrieben worden. Um zur *p*-Acetylamidophenylloxaminsäure respective deren Ester zu gelangen, boten sich zwei Wege. Es wurde zuerst *p*-Phenyldiamin in die bereits von P. Griess (diese Berichte 18, 2409 [1885]) erwähnte, aber nicht näher beschriebene *p*-Amidophenylloxaminsäure übergeführt und diese nach der von Pinnow (diese Berichte 33, 417 [1900]) angegebenen und von den Höchster Farbwerken (D. R.-P. No. 129000) auf eine grosse Reihe complicirterer Amidoderivate ausgedehnten Methode der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in wässriger, Natriumacetat- resp. Soda-haltiger

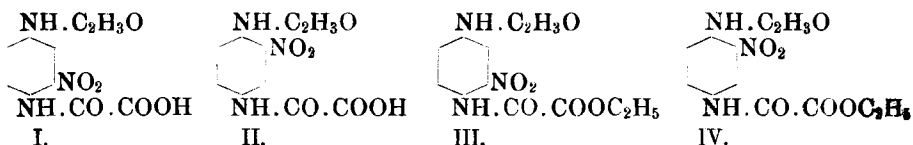
Lösung in das Acetylderivat übergeführt. Die directe Acetylierung, mit Eisessig und etwas Anhydrid versucht, lieferte ebenfalls sehr gute Resultate.

Im anderen Falle wurde durch Kochen von *p*-Amidoacetanilid mit Oxalsäurediäthylester der *p*-Acetylamidophenylloxaminsäureäthylester in guter Ausbeute erhalten. Letztere Reaction versagte nach Schiff und Ostrogovich in der *m*-Reihe.


Auf Grund dieser Resultate wurde auch die Acetylierung der *m*-Amidophenylloxaminsäure nach D. R.-P. No. 129000 durchgeführt und ergab eine in ihren Eigenschaften vom Schiff'schen Körper vollkommen abweichende Substanz. Es wurden schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 209° erhalten, welche nach der Analyse und ihrem ganzen Verhalten, besonders im Vergleich mit der *p*-Verbindung, die wirkliche *m*-Acetylamidophenylloxaminsäure darstellen. Schiff und Ostrogovich beschreiben ihre Verbindung als gelbe, zu einer pulverigen Masse austrocknende Flocken, die bei 125° schmelzen. Es ist demnach kaum zweifelhaft, dass dieselben *m*-Acetylamidophenylloxaminsäure nicht in Händen gehabt haben. Es wäre auch kein Grund für die von Schiff und Ostrogovich angegebene gelbe Farbe der Verbindung zu finden. Welche Constitution der von den beiden Forschern beschriebenen Substanz zukommt, konnte bisher nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

In die oben erwähnte *p*-Acetylamidophenylloxaminsäure und deren Ester wurde als Substituent zuerst die Nitrogruppe eingeführt. Die Nitrirung verläuft je nach den Versuchsbedingungen verschieden. *p*-Acetylamidophenylloxaminsäure lieferte, in concentrirter Schwefelsäure mit Salpeter nitrirt, einen Körper vom Schmp. 228°, der Ester einen solchen vom Schmp. 174°, während bei der Nitrirung in Salpetersäure Substanzen erhalten wurden, die von diesen ganz verschieden waren. Und zwar entsteht bei der Nitrirung der *p*-Acetylamidophenylloxaminsäure ein Körper vom Schmp. 209°, während der Ester eine Substanz vom Schmp. 178° lieferte.

Die Möglichkeiten der Stellung der Substituenten sind in folgenden Formelbildern veranschaulicht.



Um die Stellung der Nitrogruppe in diesen Verbindungen nachzuweisen, wurde das Verhalten des Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamins gegen verseifende Agentien herangezogen. Bülow und Mann (diese Berichte 30, 977 [1897]) haben nachgewiesen, dass beim Nitrodiacetyl-

*p*-phenylendiamin die in ortho-Stellung zur Nitrogruppe befindliche Acetamidgruppe ihren Acetylrest sehr leicht abspaltet und ein Nitro-*p*-amidoacetanilid der Constitution  $\text{NH}_2$    $\text{NH.C}_2\text{H}_3\text{O}$  liefert. Nimmt man

ein analoges Verhalten für den vorliegenden Fall an, so musste man aus den Verbindungen der Formeln I und III durch partielle Verseifung zu dem von Bülow und Mann beschriebenen Nitro-*p*-amidoacetanilid gelangen, dagegen aus den Verbindungen der Formeln II und IV eine noch unbekannte Nitro-*p*-amidophenylloxaminsäure erhalten.

Die partielle Verseifung führte sowohl bei der Nitroacetylphenylloxaminsäure vom Schmp. 228° als auch bei deren Ester vom Schmp. 174° zum Nitro-*p*-amidoacetanilid vom Schmp. 188° von Bülow und Mann. Dieses wurde noch zum Ueberfluss durch Elimination der Amidogruppe nach Sandmeyer unter gleichzeitiger Abspaltung des noch vorhandenen Acylrestes in *m*-Nitranilin (Schmp. 110°) übergeführt. Damit war bewiesen, dass beim Nitriren der *p*-Acetylamidophenylloxaminsäure resp. deren Ester in concentrirter Schwefelsäure die Nitrogruppe in ortho-Stellung zur Oxalylamido- resp. Oxalylesteramidogruppe tritt. Isomere konnten bisher nicht aufgefunden werden.

Die bei der Nitrirung in rauchender Salpetersäure entstandenen Körper konnten nach dem Vorhergesagten nur den Formeln II und IV entsprechen. In der That lieferten sie beim partiellen Verseifen eine bisher unbekannte Nitro-*p*-amidophenylloxaminsäure vom Schmp. 215°. Obwohl bei der Nitrirung in Salpetersäure die gleichzeitige Entstehung beider Isomere in Betracht zu ziehen war, konnte bei der partiellen Verseifung die Bildung von Nitro-*p*-amidoacetanilid mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden. Jedenfalls tritt beim Nitriren in Salpetersäure die Nitrogruppe weitaus überwiegend in ortho-Stellung zur Acetylamidogruppe.

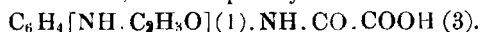
Die zweite mögliche Nitroamidophenylloxaminsäure wurde versucht durch Nitriren der *p*-Amidophenylloxaminsäure in Schwefelsäure zu erhalten. Es entsteht ein Product vom Schmp. 210°, [ber. N 18.6, gef. N 18.76], welches beim Ersatz der Amidogruppe gegen Wasserstoff hauptsächlich *o*-Nitroanilin lieferte. Die Versuche in dieser Richtung bedürfen jedoch der Vervollständigung.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass sich die *p*-Acetylamidophenylloxaminsäure resp. deren Ester bei der Nitrirung genau so verhält wie *p*-Acetoluid oder *p*-Chlor- resp. *p*-Brom-Acetanilid. Es übt demnach im vorliegenden Falle die Acetylgruppe, als derjenige Acylrest mit kleineren Molekulargewicht und grösserem Kohlenstoffgehalt, die grössere orientirende Kraft aus. In wie weit sich dieses Ver-

halten verallgemeinern lässt, sollen weitere ausführliche Untersuchungen ergeben.

### Specieller Theil.

#### 1. *m*-Acetylamidophenyl-oxaminsäure,



20 g *m*-Amidophenylloxaminsäure wurden in Soda gelöst, filtrirt und noch mit überschüssiger fester Soda versetzt, hierauf bei gewöhnlicher Temperatur langsam Essigsäureanhydrid zutropfen gelassen. Nach vollständiger Acetylierung, die dann erreicht ist, wenn eine Probe, mit Nitrit versetzt, keine Diazoreaction mehr zeigt, wird die überschüssige Soda mit verdünnter Salzsäure, bis zur eben eintretenden schwach sauren Reaction auf Lakmus, versetzt, mit Kochsalz fast gesättigt, filtrirt und nun stark angesäuert. Es fällt nun allmählich die *m*-Acetylamidophenylloxaminsäure aus. Dieselbe wird aus mit einigen Tropfen Essigsäure versetztem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure bildet feine farblose Nadeln, die bei 209° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Aether.

0.2126 g Sbst.: 0.4198 g CO<sub>2</sub>, 0.0903 g H<sub>2</sub>O. — 0.1932 g Sbst.: 0.0246 g N.

Ber. C 54.05, H 4.50, N 12.61.

Gef. » 53.86, » 4.70, » 12.75.

#### 2. *p*-Amidophenyl-oxaminsäure,



50 g *p*-Phenylendiamin wurden in die heisse wässrige Lösung von der vierfachen Menge krystallisirter Oxalsäure eingetragen und mehrere Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse. Sie wird in Soda gelöst und aus dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Diese Fällung wurde aus Wasser, dann aus Alkohol umgelöst. Sie bildet farblose Nadeln, die sich bei 250° zu schwärzen beginnen und bis 280° nicht schmelzen. Sie ist in Wasser und Alkohol schwer, in Alkalien leicht löslich.

0.2095 g Sbst.: 0.4096 g CO<sub>2</sub>, 0.0885 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 53.30, H 4.40.

Gef. » 53.31, » 4.67.

Das Baryumsalz wurde auf übliche Weise durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt; aus Wasser umgelöst, krystallisirt es in schönen, weissen Nadeln.

0.2652 g Sbst.: 0.1242 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. Ba 27.68. Gef. Ba 27.52.

3. *p*-Acetylamidophenyl-oxaminsäure,  
 $C_6H_4[NH.C_2H_3O](1).NH.CO.COOH(4)$ .

5 g *p*-Amidophenylloxaminsäure wurden in Soda gelöst, mit überschüssiger fester Soda versetzt und in die Lösung Essigsäureanhydrid tropfenweise unter Rühren einfließen gelassen, bis eine Probe keine Diazoreaction mehr gab; die Temperatur wird vortheilhaft unter 10° gehalten. Die Hauptmasse der gebildeten *p*-Acetylamidophenylloxaminsäure scheidet sich als fast farbloser, krystallinischer Niederschlag aus, in der Lösung bleiben nur geringe Mengen. Aus verdünntem Alkohol umgelöst, bildet sie schöne, farblose Nadeln, die sich bei 240° zu schwärzen beginnen, deren Schmelzpunkt aber über 270° liegt. Sie ist in Wasser schwer löslich, löslicher in Alkohol, ebenso leicht in kalten Alkalien.

0.1890 g Sbst.: 0.3750 g CO<sub>2</sub>, 0.0802 g H<sub>2</sub>O.  
 Ber. C 54.04, H 4.50.  
 Gef. » 53.86, » 4.70.

4. *p*-Acetylamidophenyl-oxaminsäureäthylester,  
 $C_6H_4[NH.C_2H_3O](1).NH.CO.COOC_2H_5(4)$ .

8 g *p*-Amidoacetanilid werden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 15 ccm Oxalsäureäthylester am Rückflusskühler mehrere Stunden gekocht. Schon während des Kochens scheidet sich ein Theil des gebildeten Esters aus, und beim Erkalten erstarrt die Lösung. Die erstarrte Masse wurde mit Wasser angerührt, filtrirt, gut gewaschen und aus verdünntem Alkohol oder Wasser umgelöst. Schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 193° (unter Zersetzung).

0.1628 g Sbst.: 0.3440 g CO<sub>2</sub>, 0.0875 g H<sub>2</sub>O.  
 Ber. C 57.60, H 5.60.  
 Gef. » 57.61, » 5.95.

In der *m*-Reihe konnten Schiff und Ostrogovich (Ann. d. Chem. 293, 387) auf diesem Wege nicht zum gewünschten *m*-Acetylamidophenylloxaminsäureäthylester gelangen, sondern es bildete sich unter Rückbildung von Essigsäure und Alkohol Phenylendioxaminsäure. Der *p*-Acetylamidophenylloxaminsäureäthylester ist in kalten Alkalien unlöslich; beim Erwärmen löst er sich und geht in die freie Säure über.

5. *o*-Nitro-*p*-acetylamido-phenyl-Oxaminsäure,  
 $C_6H_3[NH.C_2H_3O](1)[NO_2](3).NH.CO.COOH(4)$ .

10 g *p*-Acetylamidophenylloxaminsäure wurden in 100 ccm concentrirter Schwefelsäure bei ca. 10° gelöst. In diese Lösung wird bei —5 bis —10° unter Rühren eine Lösung von 4.6 g Kalisalpeter in concentrirter Schwefelsäure zutropfen gelassen. Das nach dem Ein-

fließen der Salpeterlösung noch längere Zeit unter Rühren stehen gelassene Gemisch wird auf Eis gegossen und nach einigen Stunden abgeseugt. Die Reinigung wird über das Ammoniumsalz durchgeführt. Dasselbe wird dargestellt, indem man das von der Hauptmenge der Schwefelsäure befreite, gut gekühlte Rohproduct in Ammoniak löst, verdünnt, filtriert und mit verdünnter Säure wieder fällt. Die aus verdünnter Essigsäure umgelöste, in rothgelben Blättchen krystallisierende Substanz schmilzt bei  $228^{\circ}$  unter Zersetzung. Sie ist in Alkalien löslich.

0.1947 g Sbst.: 0.03106 g N.

Ber. N 15.7. Gef. N 16.12.

Das Baryumsalz, auf übliche Weise mit Baryumcarbonat dargestellt, krystallisiert, aus Wasser umgelöst, in schönen gelben Nadeln.

0.4542 g Sbst. (bei  $110^{\circ}$  getrocknet): 0.1560 g  $\text{BaSO}_4$ .

Ber. Ba 20.47. Gef. Ba 20.19.

6. *m*-Nitro-*p*-acetylamido-phenyl-Oxaminsäure,  
 $\text{C}_6\text{H}_3[\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O}](1)[\text{NO}_2](2).\text{NH}.\text{CO}.\text{COOH}(4)$ .

10 g *p*-Acetylamidophenylloxaminsäure werden unter Rühren bei  $-5$  bis  $-10^{\circ}$  parthienweise in 40 ccm rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5) gelöst. Nachdem die ganze Acetylamidophenylloxaminsäure eingetragen ist, wird das Gemisch noch einige Stunden bei guter Kühlung stehen gelassen, dann auf Eis gegossen und nach einiger Zeit abgeseugt. Nach vollständiger Befreiung der Substanz von Säure durch Waschen mit Wasser wird aus Alkohol umgelöst. Hellgelbe Nadeln vom Schmp.  $209^{\circ}$ . Etwas löslich in Wasser. In Alkohol löst sich die Säure schwieriger als ihre Isomere; in Alkalien ist sie leicht löslich.

0.1708 g Sbst.: 0.02622 g N.

Ber. N 15.07. Gef. N 15.35.

7. Nitro-*p*-amido-acetanilid,  
 $\text{C}_6\text{H}_3[\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O}](1)[\text{NO}_2](3)[\text{NH}_2](4)$ .

Durch partielle Verseifung der durch Nitriren von *p*-Acetylamidophenylloxaminsäure in schwefelsaurer Lösung entstandenen *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylloxaminsäure erhält man Nitro-*p*-amidoacetanilid. Als verseifende Agentien können sowohl stark verdünnte Säuren als auch sehr stark verdünnte Soda unter Erwärmen angewendet werden. Selbst durch anhaltendes Kochen mit Wasser allein tritt Verseifung ein. Am besten jedoch wird die partielle Verseifung beim Stehenlassen der Substanz mit überschüssigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt. 10 g *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylloxaminsäure werden mit überschüssigem Ammoniak im verschlossenen Kolben einige Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Nitroacetylamido-

phenyloxaminsäure löst sich in Ammoniak mit gelber Farbe. Nach einigen Tagen färbt sich die Lösung roth, und es fällt allmählich das Nitro-*p*-amidoacetanilid als rother Niederschlag aus. Aus Wasser umgelöst, krystallisirt es in rothen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 188°, übereinstimmend mit den Angaben von Bülow und Mann<sup>1)</sup>.

0.1342 g Sbst.: 0.0296 g N.

Ber. N 21.5. Gef. N 22.12.

8. *p*-Amido-*m*-nitro-phenyl-Oxaminsäure,  
 $C_6H_3.[NH_2]$  (1).  $[NO_2]$  (2).  $NH.CO.COOH$  (4).

Durch Verseifung der durch Nitrirung der *p*-Acetylamidophenyl-oxaminsäure in salpetersaurer Lösung entstandenen *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenyl-oxaminsäure mit stark verdünnten Säuren, verdünnter Soda oder Ammoniak am Wasserbade entsteht *p*-Amido-*m*-nitrophenyl-oxaminsäure.

10 g *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenyl-oxaminsäure werden mit überschüssigem Ammoniak am Wasserbade unter Rückflusskühlung und öfterer Erneuerung des Ammoniaks einige Stunden gekocht. Auch wurde dieselbe Säure durch mehrmaliges Abdampfen der *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenyl-oxaminsäure mit Ammoniak am Wasserbade erhalten. Nach dem Erkalten fällt man aus der klaren, rothgefärbten Lösung die Nitroamidophenyl-oxaminsäure mit verdünnter Schwefelsäure. Aus Wasser umgelöst, schmilzt sie bei 215°.

0.1457 g Sbst.: 0.02679 g N.

Ber. N 18.66. Gef. N 18.32.

Durch Eliminirung der Amidogruppe in üblicher Weise und Abspaltung des Acylrestes erhält man *m*-Nitrilanilin vom Schmp. 111°

9. *o*-Nitro-*p*-acetylamido-phenyl-Oxaminsäureäthylester,  
 $C_6H_3.[NH.C_2H_5O]$  (1).  $[NO_2]$  (3).  $NH.CO.COO C_2H_5$  (4).

Bei der Nitrirung des *p*-Acetylamidophenyl-oxaminsäureäthylesters traten ebenfalls, je nach den Versuchsbedingungen, zwei verschiedene Isomere auf. Beim Nitriren in Schwefelsäure tritt auch hier die Nitrogruppe in *m*-Stellung zur Acetylamidogruppe, während sie bei der Nitrirung in salpetersaurer Lösung in *o*-Stellung zur Acetylamidogruppe dirigirt wurde. 10 g *p*-Acetylamidophenyl-oxaminsäureäthylester wurden in 100 ccm concentrirter Schwefelsäure bei 10° unter Rühren gelöst, dann in die Lösung 4 g Kalisalpeter bei einer Temperatur von -5 bis -10° parthienweise unter Rühren eingetragen. Das Gemisch wurde noch längere Zeit stehen gelassen, dann auf Eis gegossen; das Reactionsproduct wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umgelöst. Es krystallisirt in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 977 [1897].

feinen gelben Nadeln, die bei 174° schmelzen. In Wasser ist es sehr schwer, in Alkohol leichter löslich.

0.1802 g Sbst.: 0.0261 g N.

Ber. N 14.24. Gef. N 14.45.

10. *m*-Nitro-*p*-acetylamido-phenyl-Oxaminsäureäthylester,  
 $C_6H_5[NH.C_2H_5O]$  (1).  $[NO_2]$  (2).  $NH.CO.COOC_2H_5$  (4).

5 g *p*-Acetylamidophenylloxaminsäureäthylester wurden unter Rühren in 20 ccm rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 bei -5° gelöst, nach vollendeter Lösung wurde das Gemisch noch einige Stunden bei guter Kühlung stehen gelassen, dann auf Eis gegossen und der ausfallende Niederschlag erst nach längerem Stehen abgesaugt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet er rothgelbe Nadeln vom Schmp. 179°. In Wasser ist das Product etwas leichter löslich als sein Isomeres, in Alkohol ist er leicht löslich, dagegen unlöslich in Alkalien.

0.2039 g Sbst.: 0.02967 g N.

Ber. N 14.24. Gef. N 14.55.

#### *m*-Nitro-*p*-amido-acetanilid.

Durch partielle Verseifung des *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylloxaminsäureäthylesters erhält man Nitro-*p*-amidoacetanilid, also dasselbe Verseifungsproduct wie bei der *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylloxaminsäure. 5 g *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylloxaminsäureäthylester wird mit verdünnter Sodalösung längere Zeit gekocht. Es scheidet sich das Nitro-*p*-amidoacetanilid als rother Niederschlag aus. Aus Wasser umgelöst, stellt es rothe Blättchen vom Schmp. 188° dar.

#### *p*-Amido-*m*-nitro-phenyl-Oxaminsäure.

Durch Verseifung des *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylloxaminsäureäthylesters gelangt man zu derselben *p*-Amido-*m*-nitrophenylloxaminsäure wie bei der partiellen Verseifung der freien Säure. 5 g Ester wird mit verdünnter Sodalösung längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, nach dem Erkalten fällt man mit Schwefelsäure und löst aus Wasser um. Schmp. 215°

Zum Schlusse spreche ich auch an dieser Stelle den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. für die gütige Ueberlassung von Ausgangsmaterial meinen verbindlichsten Dank aus.

Wien, am 22. Januar 1903.