

und Hippursäure übergeführt in salzsaures Glycylchlorid, $\text{HCl}, \text{NH}_2, \text{CH}_2, \text{CO}, \text{Cl}$, resp. in Hippurylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5, \text{CO}, \text{NH}, \text{CH}_2, \text{COCl}$, und auf seine Veranlassung hat J. Max¹⁾ einige Homologe der Hippursäure, sowie das Formyl- und Acetyl-glycin in die entsprechenden Acylchloride verwandelt.

361. Rudolph Bauer: Über Oxalsäure-imidchloride.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 21. Mai 1907.)

Die Einwirkungsprodukte von Phosphorpentachlorid auf Oxamid-derivate sind von Wallach²⁾ untersucht worden. Dabei berücksichtigte er vornehmlich die aliphatisch substituierten Oxamide und die sich aus denselben beim Erhitzen unter Abspaltung von Salzsäure bildenden Basen, die Oxaline. Nicht befähigt zu dieser Basenbildung sind die aromatisch substituierten Oxalimidchloride, über welche seit Wallachs Untersuchungen nur eine Veröffentlichung erschienen ist. Bischoff³⁾ stellte das Di-*o*-tolyl-oxalimidchlorid aus Oxal-*o*-toluid durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid dar.

Es interessierte mich daher, einige Vertreter dieser Körperklasse kennen zu lernen, und ich habe zu diesem Zwecke die Imidchloride der Oxalsäure vom Typus:



wobei R ein Phenyl- oder einer der drei Tolyreste ist, dargestellt und untersucht. Von diesen ist, wie gesagt, das Di-*o*-tolyl-oxalimidchlorid bekannt. Das Diphenyloxalimidchlorid hat Wallach⁴⁾ zuerst dargestellt, aber nicht in reinem Zustand isoliert und analysiert, sondern er hat das Rohprodukt durch Einwirkenlassen von Schwefelwasserstoff in Dithiooxanilid übergeführt. Das Di-*m*-tolyl- und das Di-*p*-tolyl-oxalimidchlorid habe ich neu dargestellt.

Man erhält diese vier Imidchloride am besten dadurch, daß man Oxanilid oder eines der drei Oxaltoluide in einem geeigneten Lösungsmittel mit Phosphorpentachlorid erhitzt. Am leichtesten bildet sich das Di-*m*-tolyl-oxalimidchlorid in siedender Benzollösung. Etwas schwerer, bei 3-stündigem Kochen der Benzollösung, entsteht das

¹⁾ Inaug.-Diss. Berlin 1906.

²⁾ Ann. d. Chem. 184, 1 [1877]; 214 193 und 257 [1882].

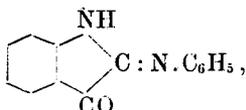
³⁾ Ann. d. Chem. 279, 180 [1894].

⁴⁾ Diese Berichte 12, 1065 [1879]; 13, 527 [1880]; 14, 740 [1881].

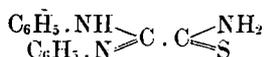
Di-*o*-tolyloxalimidchlorid. Das Di-*p*-tolyloxalimidchlorid tritt in Benzollösung nur spurenweise auf, man erkennt aber seine Bildung an der gelben Farbe der Lösung und der Entwicklung von Salzsäuregas. Das Diphenyloxalimidchlorid kann durch Kochen der Benzollösung überhaupt nicht gewonnen werden. Letztere beiden lassen sich indessen leicht darstellen, wenn man Toluol als Lösungsmittel anwendet.

Die Imidchloride der Oxalsäure sind gut krystallisierte, gelbe Körper, welche in ihrem Verhalten dem der Imidchloride der einbasischen Säuren ähneln, aber viel beständiger als diese sind. Ich habe das Diphenyl- und das Di-*o*-tolyloxalimidchlorid eingehender untersucht und nur eine Reaktion, die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme, auch beim Di-*m*-tolyl- und Di-*p*-tolyloxalimidchlorid vorgenommen.

Trägt man die fein gepulverten Chloride in reine konzentrierte Schwefelsäure ein, die auf dem Wasserbad erwärmt wird, so erhält man beim Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser Isatin resp. Methyl-isatin. Die Reaktion verläuft beim Di-*o*-tolyloxalimidchlorid so glatt, daß ich das Verfahren zum Patent angemeldet habe. So überraschend diese Reaktion zu sein scheint, so ist sie doch nicht ohne Analogie. Verschiedene Derivate von Oxalsäureimiden sind mittels konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme in Isatin übergeführt worden. Sandmeyers Synthese von α -Isatin-anilid¹⁾,



beruht auf der Einwirkung von Schwefelsäure auf Diphenyloxalamidin-thiamid,

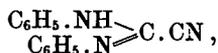


Reissert²⁾ fand, daß man unter diesen Bedingungen aus Oxanilsäurethiamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CO.CS.NH}_2$, und aus Thiooxanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CO.CS.NH.C}_6\text{H}_5$, Isatin gewinnen kann. Während aber das einseitig substituierte Derivat, das Oxanilsäurethiamid, nur spurenweise Isatin liefert, war der Erfolg bei dem zweiseitig substituierten Monothiooxanilid wesentlich besser; bis 25 % der theoretischen Ausbeute er-

¹⁾ Ztschr. f. Farben- u. Textilchem. **2**, 129 [1903] und Geigy & Comp., D. R.-P. 113 980, Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabr. **6**, 578.

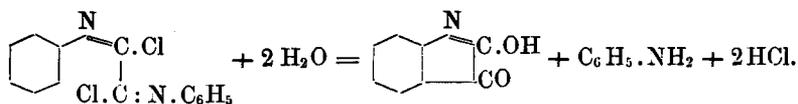
²⁾ Diese Berichte **37**, 3724 [1904].

hielt Reissert. Zu erwähnen ist noch ein Versuch von Schultz, Rhode und Herzog¹⁾ mit Hydrocyanarbodiphenylimid,



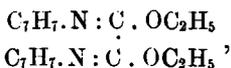
der aber nur spureweise Isatin lieferte.

Die Reaktion, welche aus den Oxalsäureimidchloriden Isatin liefert, verläuft nach folgendem Schema:



Das entstehende Anilin wird sulfuriert. Es gelang mir aber nicht, ein Zwischenprodukt zu fassen, trotzdem die erwärmte Lösung des Imidchlorids in Schwefelsäure keine Indopheninreaktion gibt, also noch kein Isatin enthält. In kalter konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Imidchloride mit dunkelroter Farbe, beim sofortigen Eingießen dieser Lösung in Wasser erhält man das Imidchlorid wieder zurück. Läßt man aber die rote Lösung bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen, so entfärbt sie sich unter Entwicklung von Salzsäure und gibt beim Eingießen in Wasser Oxal-*o*-toluid. Setzt man zu der Lösung des Imidchlorids in irgend einem organischen Lösungsmittel einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure, so wird die gelbe Lösung sofort entfärbt und Oxal-*o*-toluid ausgeschieden. Zu bemerken ist noch, daß andere Säureimidchloride, z. B. Benzanilidimidchlorid, sich in konzentrierter Schwefelsäure nicht mit roter Farbe lösen.

Mit dem Diphenyl- und dem Di-*o*-tolyloxalimidchlorid habe ich einige andere Umsetzungen vorgenommen, welche die Reaktionsfähigkeit der beiden Chloratome illustrieren. Keiner der dabei entstehenden Körper ist jedoch imstande, mit konzentrierter Schwefelsäure Isatin zu geben. Mit Ammoniak und organischen Basen reagieren die Imidchloride wie Säurechloride. Indem die Chloratome durch NH₂ oder basische Reste ersetzt werden, entstehen das bekannte Cyananilin resp. Cyantoluidin oder Amidine. Die Umsetzungen verlaufen aber, besonders beim Diphenyloxalimidchlorid, durchaus nicht glatt, während das Di-*o*-tolyloxalimidchlorid wesentlich beständiger ist. Bei der Einwirkung von alkoholischer Alkalilösung verschmiert ersteres vollkommen, während das zweite in guter Ausbeute den Di-*o*-tolylimido-oxalsäurediäthylester,



liefert.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **74**, 74 [1906].

Experimenteller Teil.

Diphenyl-oxalimidchlorid, $C_6H_5.N:CCl.CCl:N.C_6H_5$.

Wallach¹⁾ stellte diesen Körper durch Erhitzen eines Gemisches von Oxanilid und Phosphorpentachlorid dar, bessere Ausbeuten erhält man nach folgendem Verfahren.

50 g käufliches Oxanilid wurden in 150 ccm Toluol suspendiert: nach Zusatz von 100 g Phosphorpentachlorid wird das Gemisch am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Unter starker Entwicklung von Salzsäuregas entsteht bald eine klare Lösung. Nach 3 Stunden wurden ungefähr 100 ccm abdestilliert, worauf der Rest beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Ausbeute 40 g Rohprodukt = 70 % der Theorie.

Aus der eingeengten Mutterlauge können noch einige Gramm gewonnen werden.

Das Chlorid ist löslich in Ligroin, Äther, Aceton, Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, leicht löslich in Essigäther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Gasolin und Methylalkohol, unlöslich in Wasser. In Pyridin löst es sich beim Erkalten mit dunkelroter Farbe und kann daraus nicht wieder gewonnen werden. Umkrystallisiert aus Ligroin, bildet es strohgelbe Nadeln und Blättchen vom Schmp. 115°.

0.1976 g Sbst.: 0.4413 g CO₂, 0.0691 g H₂O. — 0.2384 g Sbst.: 22 ccm N (16°, 712 mm).

$C_{14}H_{10}N_2Cl_2$. Ber. C 60.65, H 3.61, N 10.11.
Gef. » 60.91, » 3.88, » 10.07.

Durch die Feuchtigkeit der Luft wird das Chlorid allmählich in Oxanilid übergeführt, ebenso wenn es längere Zeit mit Wasser oder verdünntem Alkali erhitzt wird. Doch verträgt es, kurze Zeit mit ihnen erwärmt zu werden, und ist bei Ausschluß von Feuchtigkeit dauernd haltbar. Ganz unbeständig ist es gegen alkoholisches Alkali. Alle derartigen Zersetzungen verlaufen unter Auftreten des Geruches von Isonitril. Über das Verhalten gegen Schwefelsäure siehe S. 2652. Mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme entsteht

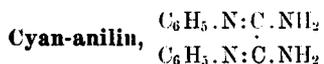
Isatin.

In 50 ccm auf dem Wasserbad erwärmte reine, konzentrierte Schwefelsäure werden 10 g feingepulvertes Diphenyloxalimidchlorid eingetragen. Das Gemisch bleibt anfänglich flüssig, während Salzsäuregas entweicht, später wird es breiförmig. Man erwärmt so lange im siedenden Wasserbad, bis eine Probe in viel Wasser klar löslich ist und die Lösung auch beim Alkalischemachen klar bleibt. Man gießt darauf in Eiswasser und bringt eine etwa entstehende Aus-

¹⁾ s. S. 2650, Anm. 2.

scheidung durch Erwärmen wieder in Lösung. Läßt man nun langsam erkalten, so krystallisiert Sulfanilsäure in weißen Blättern aus. Sie wurde identifiziert durch ihren Zersetzungspunkt bei 280° und durch Überführen in Helianthin. Das Filtrat von der Sulfanilsäure wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit Ätzbaryt alkalisch gemacht, wobei man nach der Fällung der Schwefelsäure als Bariumsalz den Übergang des Isatins in isatinsaures Salz durch den Farbumschlag von violett in farblos erkennt. Nachdem der nicht gebundene Baryt durch Kohlendioxyd gefällt und die Lösung vom Bariumniederschlag getrennt ist, wird stark eingedunstet. Säuert man nun schwach mit Salzsäure an, so fällt in langen, farblosen Nadeln eine Verbindung aus, die sich bei 330° unter Verkohlen zersetzt und ein aus Wasser in Prismen krystallisierendes Bariumsalz gibt. Sie ist eine Säure, welche Schwefel und Stickstoff enthält und ähnelt in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel der Sulfanilsäure; sie gibt aber keinen dem Helianthin entsprechenden Farbstoff. Ich halte sie für eine zweite Anilinsulfosäure, habe sie aber nicht näher untersucht.

Man filtriert von dieser Verbindung rasch ab und erhitzt das Filtrat zum Sieden. Die Farbe der Lösung geht dabei in die tiefrote der Isatinlösungen über, beim Abkühlen scheidet sich das Isatin in roten Krystallnadeln ab. Ausbeute 0.8 g = 15 % der Theorie. Daß der Körper tatsächlich Isatin ist, wurde erkannt an seinem Verhalten gegen Lösungsmittel und an seinem Schmelzpunkt bei 201° , welchen auch ein Gemisch meines Präparates mit käuflichem Isatin zeigt. Er gibt die Indophenilreaktion und beim Lösen in Alkali den charakteristischen Farbumschlag. Sein Phenylhydrazon, gelbe Nadeln aus Alkohol; schmilzt bei 211° , sein Oxim, ebenfalls gelbe Nadeln aus Alkohol, bei 202° .



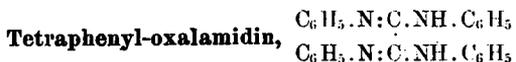
10 g Diphenyloxalimidchlorid werden mit 25 cem absolutem Alkohol und 30 cem 10-prozentigem alkoholischem Ammoniak übergossen. Das Gemisch bleibt eine Nacht stehen und wird darauf 1 Stunde lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dabei entsteht eine braune, nach Isonitril riechende Lösung. Beim Erkalten scheidet sich aus derselben eine braune, krystallinische Masse aus, die mit stark verdünntem, wäßrigem Ammoniak gewaschen wird, um das gebildete Chlorammonium in Lösung zu bringen. Der Rückstand wird in verdünnter Salzsäure aufgenommen und die filtrierte Lösung durch Ammoniak wieder gefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus viel Benzol bildet der Körper weiße Blättchen vom Schmp. 210° .

0.2053 g Sbst.: 0.5338 g CO_2 , 0.1134 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$. Ber. C 70.59, H 5.88.

Gef. » 70.74, » 6.12.

Der Körper zeigt die Eigenschaften des bekannten Cyananilins und gibt in Pyridinlösung mit Acetylchlorid die von Meves¹⁾ beschriebene Acetylverbindung.



Ein Gemisch von 30 g Anilin, 100 ccm Benzol und 10 g feingepulvertem Diphenyloxalimidchlorid wird auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt; die Umsetzung tritt bald unter Ausscheidung von Anilinchlorhydrat ein. Man erhitzt noch eine Stunde lang und filtriert nach dem Erkalten das ausgeschiedene Chlorhydrat ab. Destilliert man darauf das Benzol und das nicht gebundene Anilin mit Wasserdampf ab, so hinterbleibt eine harzartige, braune Masse (18 g), die beim Erkalten spröde wird. Sie wurde umkrystalliert aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol und ergab dann 12 g gelbe Prismen.

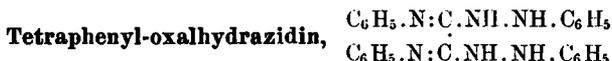
Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Essigäther, Aceton, Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol, Ligroin, Äther. Umkrystallisiert aus Ligroin mit etwas Benzol, bildet er hellgelbe Prismen vom Schmp. 153°.

0.2244 g Sbst.: 0.6602 g CO₂, 0.1183 g H₂O.

C₂₆H₂₂N₄. Ber. C 80.00, H 5.64.

Gef. » 80.24, » 5.85.

In wäßriger Salzsäure löst sich der Körper auch in der Wärme sehr schwer, leicht in alkoholischer Salzsäure. Durch Äther werden daraus farblose Warzen gefällt. Pikrat: gelbe Prismen aus Alkohol vom Schmp. 182°. Oxalat, fächerförmige Nadelchen aus der ätherischen Lösung beider Komponenten.



Ein Gemisch von 20 g Phenylhydrazin, 30 ccm absolutem Alkohol und 8 g feingepulvertem Diphenyloxalimidchlorid wird schwach erwärmt, bis das Chlorid eben in Lösung gegangen ist. Gleich darauf tritt unter starker Erwärmung die Umsetzung ein, wobei das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt, Dieser wird abgesaugt und mit Spirit gewaschen. Das Rohprodukt, im Gewicht von 15 g, besteht zu einem Drittel aus Oxanilid, von welchem der neue Körper durch Umkrystallisieren aus Benzol getrennt wird. Er bildet gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 200°. Er ist schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in Pyridin, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid tief dunkelrot unter Bildung eines Osotetrazons.

0.2109 g Sbst.: 0.5736 g CO₂, 0.1121 g H₂O.

C₂₆H₂₄N₆. Ber. C 74.28, H 5.71.

Gef. » 74.18, » 5.91.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **61**, 453 [1900].

Der Körper löst sich nicht in verdünnter, sehr schwer in konzentrierter, leicht in alkoholischer Salzsäure. Krystallisierte Salze konnte ich nicht erhalten; die mit irgend einer Säure versetzten Lösungen des Hydrazidins färben sich braun.

Di-*o*-tolyl-oxalimidchlorid, $C_7H_7.N:C.Cl.CCl:N.C_7H_7$.

Bischoff¹⁾ hat diesen Körper dargestellt durch Erhitzen eines Gemisches von Oxal-*o*-toluid und Phosphorpentachlorid. Bessere Ausbeute erhält man nach folgendem Verfahren.

50 g Oxal-*o*-toluid, dargestellt aus *o*-Toluidinoxalat durch Erhitzen auf 155—158°, wurden übergossen mit 150 ccm trockenem Benzol; nach Zugabe von 100 g Phosphorpentachlorid wird das Gemisch auf dem Wasserbad 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich 46 g des Imidchlorids in langen, gelben Nadeln aus; noch 6 g können aus der eingeeengten Mutterlauge gewonnen werden. Die Ausbeute entspricht 90 % der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man das Imidchlorid in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 131°, entsprechend der Angabe von Bischoff.

0.2261 g Sbst.: 19.1 ccm N (19.5°, 716 mm).

$C_{16}H_{14}N_2Cl_2$. Ber. N 9.18. Gef. N 9.11.

Die Eigenschaften des Körpers stimmen mit denen des Diphenylimidchlorides überein, doch ist es wesentlich beständiger gegen alkoholisches Alkali.



5 g Di-*o*-tolyl-oxalimidchlorid werden feingepulvert in kleinen Portionen eingetragen in 25 g reine konzentrierte Schwefelsäure, die auf dem Wasserbade erhitzt wird. Unter Aufschäumen entweicht aus der dunkelroten Lösung Salzsäuregas. Wenn eine herausgenommene Probe eine klare Lösung in Wasser gibt, die auch beim Alkalischemachen klar bleibt, gießt man das Gemisch in kaltes Wasser. Die anfänglich klare, gelbrote Lösung trübt sich bald unter Ausscheidung roter Krystallnadeln von *o*-Methylisatin, welche bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Wasser chemisch rein sind. Ausbeute 1.3 g = 49.15 % der Theorie.

Entfernt man aus der Lösung des Reaktionsproduktes in Wasser die Schwefelsäure mit Ätzbaryt, so erhält man nach dem Eindunsten ein gut krystallisierendes Bariumsalz. Aus diesem läßt sich eine Säure gewinnen, die nach ihren Eigenschaften eine Sulfosäure des Toluidins ist, aber nicht näher untersucht wurde.

Das *o*-Methylisatin ist einnal in der Literatur erwähnt, im D. R. P. 105102 der Badischen Anilin- und Sodafabrik²⁾, ohne

¹⁾ Ann. d. Chem. **279**, 180 [1894].

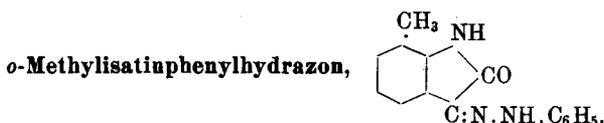
²⁾ Friedländer, Fortschritte d. Teerfarbenfabr. **5**, 395.

Beschreibung seiner Eigenschaften. Es ist unlöslich in Benzol, Toluol, Äther, Ligroin, spurenweise löslich in Essigäther und Chloroform, sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Amylalkohol, Eisessig, leicht löslich in Pyridin. Es sublimiert in langen roten Nadeln. Umkrystallisiert aus Alkohol oder Wasser bildet es rote, haarförmige Krystalle vom Schmp. 266°. Es gibt die Indopheninreaktion und zeigt beim Lösen in Alkali den für Isatin charakteristischen Farbumschlag. Vom Isatin unterscheidet es sich durch die Form seiner Krystalle und durch seine viel geringere Löslichkeit, besonders in Wasser. 1 g *o*-Methylisatin braucht zur Lösung ca. 1.5 l siedendes Wasser, aus dem es beim Abkühlen fast vollkommen und sehr schön krystallisiert wieder herauskommt.

Nr. 1. 0.2114 g Sbst.: 0.5171 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.2158 g Sbst.: 16.2 ccm N (17°, 752 mm). — Nr. 2. 0.1567 g Sbst.: 0.3852 g CO₂, 0.0623 g H₂O.
C₉H₇O₂N. Ber. C 67.08, H 4.35, N 8.69.

Gef. » 66.71, 67.04, » 4.36, 4.42, » 8.62.

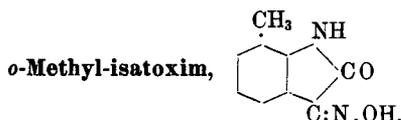
Nr. 1 war zweimal aus Alkohol krystallisiert; Nr. 2 war einmal sublimiert.



Zu einer Lösung von 2 g *o*-Methylisatin in ca. 3 l siedendem Wasser wird eine Lösung von 2 g Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure zugesetzt. Sofort beginnt die Ausscheidung eines goldgelben, krystallinischen Niederschlages, der sich beim allmählichen Abkühlen vermehrt. Der Körper bildet goldgelbe Nadeln aus Alkohol mit etwas Eisessig und schmilzt bei 242°. Er ist schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, etwas leichter in Eisessig.

0.1598 g Sbst.: 25.1 ccm N (21°, 716 mm).

C₁₅H₁₃ON₃. Ber. N 16.73. Gef. N 16.82.



Zu einer Lösung von 2 g *o*-Methylisatin in 3 l siedendem Wasser wird eine Lösung von 1.5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.75 g Ätzkali in Wasser gegeben. Beim Abkühlen wird die Lösung hellgelb und läßt das Oxim in hellgelben Krystallen ausfallen. Dasselbe ist löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther, Eisessig, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol. Es löst sich in verdünntem Alkali und wird daraus durch Säure wieder abgetrennt. Umkrystallisiert aus Alkohol, bildet es gelbe Nadeln vom Schmp. 235°.

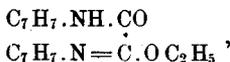
0.1708 g Sbst.: 24.9 ccm N (21°, 717.5 mm).

$C_9H_8O_2N_2$. Ber. N 15.90. Gef. N 15.64.

Di-*o*-tolylimido-oxalsäure-diäthylester, $C_7H_7.N:C.O C_2H_5$
 $C_7H_7.N:C.O C_2H_5$.

Während das Diphenyloxalimidchlorid von alkoholischem Alkali fast vollkommen zersetzt wird, reagiert das Di-*o*-tolylloxalimidchlorid mit letzterem leicht unter Bildung des Imidoäthers.

5 g Di-*o*-tolylloxalimidchlorid werden in viel absolutem Alkohol in der Siedehitze gelöst. Nach Entfernen der Flamme gibt man eine Lösung von 5 g Ätzkali in Sprit hinzu. Die Flüssigkeit bleibt von selbst im Sieden, während ihre gelbe Farbe in braun übergeht und sich reichlich Chlorkalium abscheidet. Wenn die Reaktion nachgelassen hat, erhitzt man noch kurze Zeit mit der Flamme und gießt dann das Reaktionsprodukt in Wasser. Unter Auftreten von Isonitrilgeruch scheidet sich ein schmieriger Körper ab, welcher bald fest wird. Ausbeute 3 g. Er wird auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle bilden ein Gemisch zweier Körper, welche entweder durch Sprit oder durch Gasolin getrennt werden können. Aus der Lösung in Sprit krystallisiert zuerst der Di-*o*-tolylimido-oxalsäure-diäthylester in rhombenförmigen Tafeln aus; auf Zusatz von Wasser erhält man eine gemischte Fraktion und endlich bei nochmaligen Zufügen von Wasser den *o*-Tolylimido-*o*-tolylloxaminsäureäthylester,



in haarförmigen Nadeln.

Bei der Trennung mit Gasolin krystallisiert der letztere Körper zuerst aus. Man beobachtet mit der Lupe, wann neben den zuerst erscheinenden Nadeln die dicken Tafeln des Di-*o*-tolylimido-oxalsäurediäthylesters sich auszuscheiden beginnen. In diesem Moment gießt man die Lösung ab und konzentriert sie weiter durch freiwilliges Verdunsten.

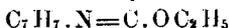
Der Di-*o*-tolylimidooxalsäurediäthylester ist sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, in konzentrierter Salzsäure ist er merklich löslich. Er krystallisiert gut aus Alkohol, Benzol oder Gasolin. Läßt man seine Lösung in Gasolin an der Luft langsam verdunsten, so kann man ihn in würfelförmigen Krystallen bis zu einer Größe von $\frac{1}{2}$ cm erhalten. Bei schnellerem Abkühlen der alkoholischen Lösung krystallisiert er in rhombenförmigen Tafeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 92°.

0.1968 g Sbst.: 0.5338 g CO_2 , 0.1306 g H_2O .

$C_{21}H_{24}O_2N_2$. Ber. C 74.07, H 7.40.

Gef. » 73.97, » 7.37.

Der *o*-Tolylimido-*o*-tolyloxaminsäure-äthylester.

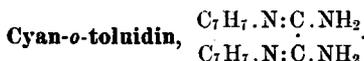


welcher als Nebenprodukt in geringer Menge entsteht, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in haarförmigen Nadeln. Läßt man seine Lösung langsam verdunsten, so kommt er in dicken Prismen heraus. Er ist leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Gasolin, unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 91°.

0.1819 g Subst.: 0.4863 g CO₂, 0.1107 g H₂O.

C₁₈H₂₀O₂N₂. Ber. C 72.97, H 6.75.

Gef. » 72.91, » 6.76.



Man löst 5 g Di-*o*-tolyloxalimidchlorid in siedendem absolutem Alkohol und versetzt die heiße, aber nicht siedende Lösung mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak. Sie kommt dabei wieder ins Sieden und entfärbt sich unter Ausscheidung von Chlorammonium und Auftreten des Geruchs von Isonitril. Beim Eingießen in viel Wasser fällt das Cyan-*o*-toluidin als fester weißer Körper aus. Es ist löslich in Benzol, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Äther und Essigäther, sehr schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Von verdünnten Säuren wird es aufgenommen und daraus durch Alkali wieder abgeschieden. Es krystallisiert aus Sprit oder Benzol in farblosen Nadeln und Blättchen vom Schmp. 146°.

0.1930 g Subst.: 0.5108 g CO₂, 0.1133 g H₂O.

C₁₆H₁₈N₄. Ber. C 72.18, H 6.76.

Gef. » 72.18, » 6.52.

Die Eigenschaften meines Präparates stimmen mit denen des von Hofmann¹⁾, Sell²⁾ und Bladin³⁾ dargestellten Cyantoluidins überein; ebenso gibt dasselbe mit Acetylchlorid in Pyridinlösung die von Meves⁴⁾ beschriebene Reaktion.



Ein Gemisch von 16 g feingepulvertem Di-*o*-tolyloxalimidchlorid, 30 ccm Benzol und 30 g *o*-Toluidin wird 9 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die anfänglich klare Lösung trübt sich allmählich und läßt beim Erkalten salzsaures Toluidin ausfallen. Nachdem das Benzol und das nicht gebundene Toluidin mit Wasserdampf abdestilliert sind, erhält man ein beim Erkalten fest

¹⁾ Ann. d. Chem. **66**, 129 [1848]. ²⁾ Ann. d. Chem. **126**, 165 [1863].

³⁾ Bull. Soc. Chim. **41**, 128 [1884].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **61**, 642 [1900].

werdendes Harz im Gewicht von 15 g. Löst man dasselbe in Ligroin, so krystallisieren ca. 4 g des Amidins aus; der in der Mutterlauge zurückbleibende Sirup konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Das Tetra-*o*-tolylloxalamidin ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Essigäther und Chloroform, sehr schwer in Äther, Aceton und Ligroin, fast unlöslich in Alkohol und Methylalkohol. Es krystallisiert am besten aus einem Gemisch von Ligroin mit etwas Benzol und bildet an den Wänden des Gefäßes sitzende Tafeln von hellgelber Farbe. Es schmilzt bei 169°.

0.2494 g Sbst.: 0.7394 g CO₂, 0.1542 g H₂O.

C₃₀H₃₀N₄. Ber. C 80.72, H 6.73.

Gef. » 80.86, » 6.87.

In verdünnter Salzsäure löst sich das Amidin nicht und auch in konzentrierter nur sehr schwer, leicht in alkoholischer. Krystallisierende Salze gibt es nicht.

Di-*p*-tolyl-oxalimidchlorid, C₇H₇.N:CCl.CCl:N.C₇H₇.

Das als Ausgangsmaterial dienende Oxal-*p*-toluid habe ich nach Hübner¹⁾ aus dem Oxalat hergestellt. Da in seiner Vorschrift Angaben über die Temperatur usw. fehlen, so will ich das von mir angewandte Verfahren kurz beschreiben.

Ein Brei von 20 g *p*-Toluidinoxalat und 20 g flüssigem Paraffin wurde in einer flachen Schale im Ölbad rasch auf 200° erhitzt und ½ Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Die erkaltete Masse wurde auf Ton vom Paraffinöl befreit und darauf mit heißem Sprit gewaschen. Das zurückbleibende weiße Oxal-*p*-toluid schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 263°, wie Hübner¹⁾ angibt. Die Ausbeute beträgt 10.2 g = 57.8 % der Theorie.

20 g Oxal-*p*-toluid wurden übergossen mit 25 ccm Toluol, und nach Zugabe von 40 g Phosphorpentachlorid das Gemisch 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil des Imidchlorids aus, während der Rest durch Eindunsten der Mutterlauge auf die Hälfte des Volumens gewonnen wird. Man erhält so 16 g Chlorid.

Es ist löslich in Eisessig, Benzol, Essigäther, Chloroform, schwerer in Aceton, Ligroin, Äther, Alkohol, spurenweise löslich in Methylalkohol. Im übrigen verhält es sich wie das Diphenyloxalimidchlorid.

Umkrystallisiert aus Ligroin, bildet es gelbe Blättchen, welche bei 107° schmelzen.

0.2363 g Sbst.: 0.5455 g CO₂, 0.1023 g H₂O. — 0.2341 g Sbst.: 19.2 ccm N (15°, 716 mm).

C₁₆H₁₄N₂Cl₂. Ber. C 62.95, H 4.59, N 9.18.

Gef. » 62.96, » 4.81, » 9.04.

¹⁾ Ann. d. Chem. **209**, 371 [1881].



Dieser Körper läßt sich in derselben Weise aus Di-*p*-tolylloxalimidchlorid gewinnen, wie das Isatin aus Diphenylloxalimidchlorid. Aus 10 g Chlorid erhält man 1 g *p*-Methylisatin = 19 % der Theorie. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt er bei 155° und bildet glänzende, rote Blättchen. Seine Eigenschaften stimmen mit den von Meyer¹⁾ angegebenen überein.

0.1981 g Sbst.: 0.4871 g CO₂, 0.0808 g H₂O.

C₉H₇O₂N. Ber. C 67.08, H 4.35.

Gef. » 67.06, » 4.53.

Di-*m*-tolyl-oxalimidchlorid, C₇H₇.N : CCl.CCl : N.C₇H₇.

Das als Ausgangsmaterial dienende Oxal-*m*-toluid habe ich hergestellt durch einstündiges Erhitzen von je 5 g *m*-Toluidinoxalat im Ölbad auf 155—158°. Die beim Erkalten fest werdende Schmelze wird mit wenig Sprit gewaschen und das zurückbleibende Toluid aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 131°, wie ihn Bladin²⁾ angibt. Die Ausbeute beträgt 70 % der theoretisch möglichen. Durch seine größere Löslichkeit in Benzol oder Alkohol unterscheidet es sich von den anderen Oxalfoluiden.

Ein Gemisch von 10 g Oxal-*m*-toluid, 12.5 ccm Benzol und 20 g Phosphorpentachlorid wird 2 Stunden zum Sieden erhitzt, bis kein Salzsäuregas mehr entweicht. Man destilliert darauf das Benzol und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade im Vakuum ab; der Rückstand, welcher beim Erkalten krystallinisch erstarrt, wird mit 50 ccm Gasolin in Lösung gbracht, was erst bei längerem Kochen eintritt. Die Verunreinigungen bleiben dabei ungelöst. Beim Erkalten krystallisieren 7.5 g Imidchlorid aus, während aus der Mutterlauge noch 3 g gewonnen werden können.

Das Di-*m*-tolylloxalimidchlorid ist im Gegensatz zu den anderen Imidchloriden sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, mäßig löslich in Gasolin, aus dem es sehr gut in gelben Prismen krystallisiert. In seinem übrigen Verhalten stimmt es mit den anderen Imidchloriden überein. Umkrystallisiert aus Gasolin, schmilzt es bei 72°.

0.2107 g Sbst.: 0.4853 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.2603 g Sbst.: 21.4 ccm N (16°, 717.5 mm).

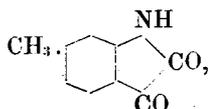
C₁₆H₁₄N₂Cl₂. Ber. C 62.95, H 4.59, N 9.18.

Gef. » 62.82, » 4.87, » 9.04.

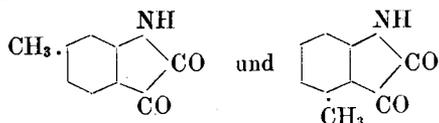
¹⁾ Diese Berichte 16, 2265 [1883].

²⁾ Bull. Soc. Chim. [2] 41, 130 [1884].

Das Di-*m*-tolylloxalimidchlorid liefert bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure in der beim Isatin¹⁾ angegebenen Weise ebenfalls ein Methylisatin, doch sind meine bis jetzt erzielten Ausbeuten nur geringe. Man erhält einen in orangeroten Nadeln aus Wasser krystallisierenden Körper, welcher alle Eigenschaften des Isatins zeigt und bei 165° schmilzt. Findeklee²⁾ hat das 6-Methylisatin,



dargestellt und seine Konstitution bewiesen. Über seine Eigenschaften gibt er nur an, daß es bei 169° schmilzt und in roten, strahlenförmigen Nadeln aus Wasser krystallisiert, weiter unten bezeichnet er es als orangegeb. Da diese Eigenschaften bis auf die geringe Schmelzpunktdifferenz mit denen des von mir erhaltenen Methylisatins übereinstimmen, so halte ich vorläufig für das erhaltene Methylisatin von den beiden möglichen Formeln



die erstere, welche dem Methylisatin von Findeklee zukommt, für richtig, hoffe aber, seine Konstitution noch einwandfrei sicherstellen zu können.

362. Eug. Grandmougin und H. Freimann: Phenol-2.4.6-trisazobenzol.

(Eingegangen am 27. Mai 1907.)

Vor einiger Zeit machte Hr. C. Toniolo im hiesigen Laboratorium die Beobachtung, daß bei der Einwirkung von 2 Mol. Diazoniumchlorid auf eine alkalische Phenollösung neben dem altbekannten Phenol-2.4-disazobenzol ein neuer Körper in geringer Menge entsteht, der bedeutend höher schmilzt und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tief rotvioletter Farbe löst.

Die eingehende Untersuchung hat die ursprünglich gemachte Vermutung, daß es sich um ein Trisazoderivat des Phenols handelt, bestätigt; wir möchten daher in Kürze über dieses neue Produkt referieren.

¹⁾ s. S. 2653.

²⁾ Diese Berichte **38**, 3551 [1905].