

Über einige aromatische Derivate des Oxamids und der Oxaminsäure

von

J. Mauthner und W. Suida.

Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1888.)

Vor zwei Jahren haben wir eine Mittheilung über die Gewinnung von Indol aus Derivaten des Orthotoluidins veröffentlicht¹ und gleichzeitig eine Methode zur Gewinnung der Oxal-*o*-Toluidsäure beschrieben. Das Barytsalz dieser Säure lieferte bei der trockenen Destillation Indol, das auch aus Oxal-*o*-Toluid bei der Destillation über Zinkstaub erhalten werden konnte. Am Schlusse unserer Abhandlung fassten wir die Darstellung im Kern substituierter Indolkörper ins Auge; wir stellten uns daraufhin höhere Homologe der Oxal-*o*-Toluidsäure und des Oxaltoluids dar, welche zu diesen Versuchen dienen sollten.

Die erfolgreichen Arbeiten von E. Fischer und seinen Schülern über die Gewinnung von Indolderivaten aus aromatischen Hydrazinen, sowie die Untersuchungen von v. Nencki und Berlinerblau² veranlassten uns jedoch, vorläufig von der Ausführung der beabsichtigten Versuche abzustehen und unsere Beobachtungen über einige neue Derivate des Oxamids und der Oxaminsäure einstweilen mitzuthemen, da dieselben des Interesses nicht völlig entbehren dürften.

Bevor wir jedoch auf die höheren Homologen des Oxal-*o*-Toluids und der Oxal-*o*-Toluidsäure eingehen, wollen wir Einiges

¹ Monatshefte f. Chemie, VII. 230.

² Monatshefte f. Chemie, VIII. 180.

über diese beiden Körper hier anführen, da wir dieselben nunmehr auch auf anderem Wege, als wir früher beschrieben haben, darstellten, und über ihre Beziehungen zu einander Beobachtungen gemacht haben, die wir bei dem Studium ihrer aus Xylidin ($\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$) und ψ -Cumidin gewonnenen Homologen bestätigt fanden.

Oxal-*o*-Toluidsäure.

Diese bereits von uns beschriebene Säure lässt sich ausser durch Zusammenschmelzen von äthyloxalsaurem Kalium mit *o*-Toluidin auch leicht in der Weise gewinnen, dass man Oxalsäureäthylester und *o*-Toluidin im Verhältnisse von 1 Mol. zu 1 Mol. bei höherer Temperatur auf einander einwirken lässt. Dabei entsteht neben einer geringen Menge von Oxal-*o*-Toluid der Äthylester der Oxal-*o*-Toluidsäure, der in Alkohol leicht löslich, von dem ersteren getrennt werden kann und beim Verseifen mit wässriger Kalilauge das Kalisalz der gewünschten Säure liefert. Zur Identificirung wurde dieselbe mit Salzsäure ausgefällt, zweimal aus Wasser umkrystallisirt und in das Silbersalz übergeführt, dass nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser und nach dem Trocknen bei 100° der Analyse unterworfen wurde.

0·3199 g gaben 0·1207 g Silber.

Berechnet für	
$\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3\text{Ag}$	Gefunden
<hr/>	<hr/>
37·70%	37·73%

Diese Methode der Darstellung schliesst sich genau der von Klinger¹ für die *p*-Tolyloxaminsäure angegebenen an.

Wir haben schon in unserer citirten Arbeit erwähnt, dass die Oxal-*o*-Toluidsäure in wasserhältigem und wasserfreiem Zustande sich beim Erhitzen auf über 100° liegende Temperaturen unter Gasentwicklung zersetzt. Wir haben nun diese Zersetzung mit grösseren Mengen der Säure näher verfolgt und haben gefunden, dass bei Einhaltung möglichst niedriger Zersetzungstemperaturen

¹ Ann. Chemie, 184, 261.

die Oxal-*o*-Toluidsäure glatt in Oxal-*o*-Toluid, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser nach folgender Gleichung gespalten wird:



Das entweichende Gas trübte Barytwasser und brannte nach der Absorption der Kohlensäure mittelst Kalilauge mit blauer Flamme. Der Rückstand wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol und Eisessig in weissen glänzenden Blättchen erhalten, welche sich wie Oxal-*o*-Toluid verhielten und bei der Analyse folgende Werthe gaben:

- I. 0·2807 *g* gaben nach dem Trocknen bei 105° 0·1523 *g* Wasser und 0·7361 *g* Kohlensäure.
- II. 0·3402 *g* gaben 30·6 *cm*³ Stickstoff bei 13·6° C. und 760·5 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden	
		I	II
C	71·64 ⁰ / ₁₀₀	71·52 ⁰ / ₁₀₀	—
H	5·97	6·03	—
N	10·44	—	10·62 ⁰ / ₁₀₀

Wir versuchten auch den Imidwasserstoff der Oxal-*o*-Toluidsäure durch eine Acetylgruppe zu ersetzen und erwärmten zu diesem Zwecke die Säure mit der berechneten Menge Acetylchlorid. Die Reactionsmasse wurde in Wasser gegossen und die klumpige zähe Ausscheidung aus Alkohol umkrystallisirt, in welchem Lösungsmittel die Substanz schwer löslich war. Wir erhielten so farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 206°, die sich durch die Analyse ebenfalls als Oxal-*o*-Toluid erwiesen:

- I. 0·2752 *g* gaben nach dem Trocknen bei 105° 0·1508 *g* Wasser und 0·7218 *g* Kohlensäure.
- II. 0·3323 *g* gaben 30·5 *cm*³ Stickstoff bei 13·4° C. und 756·5 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden	
		I	II
C	71·64 ⁰ / ₁₀₀	71·53 ⁰ / ₁₀₀	—
H	5·97	6·01	—
N	10·44	—	10·77 ⁰ / ₁₀₀

Es war also hier dieselbe Zersetzung eingetreten, wie beim Erhitzen der Säure für sich. Dass auch die Oxanilsäure beim Erhitzen in analoger Weise zerfällt, ist bereits von Gerhardt und Laurent beobachtet worden.

Oxal-*o*-Toluid.

Dieser Körper lässt sich ausser durch Erhitzen von Oxal-*o*-Toluidsäure für sich oder durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf dieselbe auch gewinnen, wenn man *o*-Toluidin auf Oxalsäureäthylester oder auf Oxalsäure einwirken lässt. Auf dem letztgenannten Wege, nämlich durch Erhitzen von oxalsaurem *o*-Toluidin auf 200° ist diese Substanz schon von L. Weiss¹ dargestellt worden. Ladenburg² hat durch Erhitzen gleicher Theile von Oxalsäure und *o*-Toluidin einen aus Eisessig in Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 211° erhalten, welchen er für ein polymeres Formtoluid hielt und der im Handbuche von Beilstein³ „Polyformtoluid“ (C₇H₇NH.CHO)_x genannt wird.

Wir haben bei der Darstellung des Oxal-*o*-Toluids die Bereitung von oxalsaurem *o*-Toluidin umgangen und haben direct entwässerte Oxalsäure und *o*-Toluidin im Verhältnisse von 1 : 2 Molekülen auf 220° erhitzt. Das mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschene Reactionsproduct wurde aus Benzol und Eisessig umkrystallisirt, zeigte dann den Schmelzpunkt 200—201° und gab bei der Analyse folgende Werthe:

0·2542 g gaben nach dem Trocknen bei 100—110° C. 0·1392 g Wasser und 0·6712 g Kohlensäure.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂	Gefunden
C	71·64 ⁰ / ₀	72·01 ⁰ / ₀
H	5·97	6·08

Nachdem sich gezeigt hatte, dass die Oxal-*o*-Toluidsäure beim Erhitzen auf höhere Temperatur sehr leicht in das Toluid

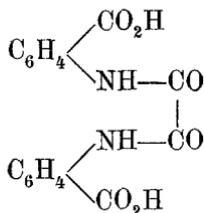
¹ Neues Handwörterb. f. Chemie, IV. 957.

² Berichte X. 1129.

³ Handb. d. org. Chemie, II. Aufl. 2. Bd. S. 322.

übergeht, da es ferner bekannt ist, dass die Oxanilsäure, welche beim Zusammenschmelzen von Anilin mit einem Überschuss von Oxalsäure neben Oxanilid entsteht, das analoge Verhalten zeigt, so scheint uns die Vermuthung nicht ohne Berechtigung, das „Polyformotoluid“ sei identisch mit Oxal-*o*-Toluid und gehe aus intermediär gebildeter Oxal-*o*-Toluidsäure durch Abspaltung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser hervor, eine Vermuthung, die wir in der That für sehr wahrscheinlich halten, umso mehr als der von Ladenburg für das „Polyformotoluid“ angegebene Schmelzpunkt sehr nahe dem des Toluids kommt, von welchem Weiss angibt, dass er bei 210° C. liege. Die Schmelztemperaturen, welche wir beobachteten, liegen um einige Grade unter dem letztgenannten; es scheint, dass schon sehr geringe Verunreinigungen, die analytisch nicht mehr nachweisbar sind, den Schmelzpunkt stark herabdrücken. Wir wollen hier unsere erste Angabe über den Schmelzpunkt des Oxal-*o*-Toluids¹ berichtigen. Bei wiederholtem Umkrystallisiren des aus Oxalsäureäthylester gewonnenen Productes beobachteten wir ein Steigen des Schmelzpunktes bis auf 207—208° C., ohne jedoch 210° oder 211° zu erreichen.

Oxanilid-di-ortho-carbonsäure.



Bei den in Aussicht genommenen synthetischen Versuchen hielten wir es für wünschenswerth, eine Säure von obiger Zusammensetzung zu gewinnen. Eine solche konnte durch Oxydation des Oxal-*o*-Toluids (Überführung der Methylgruppen in Carboxylgruppen) oder aber durch Einwirkung von Anthranilsäure auf Oxalsäure oder Oxalsäureester gewonnen werden. Eine

¹ Monatshefte f. Chemie, VII. 234.

isomere Säure der Metareihe, die Oxaldibenzamsäure ist bereits von Schiff¹ bei der Einwirkung von *m*-Amidobenzoësäure auf Oxalsäureester erhalten worden.

Die Oxydation von Oxal-*o*-Toluid wurde mit der berechneten Menge von Kaliumpermanganat in neutraler Lösung bei Kochtemperatur vorgenommen, eine Operation, die mehrere Stunden zur Vollendung erfordert. Nach dem Abfiltriren von dem Manganhyperoxydschlamm gab die Flüssigkeit auf Zusatz von Schwefelsäure einen voluminösen, schwach bräunlich gefärbten thonerdeartigen Niederschlag, der beim Schütteln mit Äther grösstentheils in diesen überging. Der Ätherrückstand wurde direct einer vorläufigen Analyse unterworfen:

0·2787 *g* gaben nach dem Trocknen bei 110° 0·1011 *g* Wasser und 0·5938 *g* Kohlensäure.

	Berechnet für <u>C₁₆H₁₂N₂O₆</u>	Gefunden
C	58·53%	58·11%
H	3·66	4·03

Die Ausbeute der Säure war eine sehr geringe. Aus Eisessig konnte dieselbe farblos und als anscheinend krystallinische Masse erhalten werden. Die mangelhafte Ausbeute, die durch Oxydation des Oxaltoluids erzielt wurde, liess uns den zweiten schon oben angeführten Weg betreten.

Anthranilsäure (2 Mol.) und Oxalsäureäthylester (1 Mol.) wurden gemengt und im Metallbad erhitzt. Bei 100° war alles gelöst, bei 140° trat Gasentwicklung unter Entweichen von Alkoholdämpfen ein. Die Temperatur wurde längere Zeit auf 140 bis 150° erhalten, bis das Entweichen von Alkoholdämpfen aufhörte. Dabei trat allmählig Trübung ein, beim Erkalten erstarrte die ganze Masse. Dieselbe wurde zerrieben, mit kaltem Wasser ausgewaschen und hierauf mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der wässrigen Lösung schied sich ein gelbliches Krystallpulver aus; ein beträchtlicher Theil der Schmelze von hellgrauem, pulverigem Aussehen blieb ungelöst. Dieser Rückstand wurde in

¹ Ann. Chemie, 231. 137.

der Wärme mit Ammoniak gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, mit Schwefelsäure gefällt, und der thonerdeartige Niederschlag bei 105° getrocknet und analysirt.

- I. 0·1790 *g* gaben 14·5 *cm*³ Stickstoff bei 13·2° C. und 734·5 *mm* Barometerstand.
 II. 0·2121 *g* gaben 0·0702 *g* Wasser und 0·4503 *g* Kohlensäure.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{16}H_{12}N_2O_6$	I	II
C	58·53%	—	57·95%
H	3·66	—	3·68
N	8·54	9·18%	—

Basisches Kupfersalz. Durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Zusatz von Kupferacetat entsteht ein dunkelgrüner in Wasser unlöslicher Niederschlag, der auf Zusatz von Essigsäure eine hellgrüne Farbe annimmt. Derselbe wurde mit essigsäurehaltigem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 105° analysirt.

- I. 0·2740 *g* gaben 0·0927 *g* Kupferoxyd.
 II. 0·4221 *g* gaben 0·0770 *g* Wasser, 0·6327 *g* Kohlensäure und 0·1442 *g* Kupferoxyd.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{16}H_{10}N_2O_6Cu+CuO$	I	II
C	40·99%	—	40·88%
H	2·13	—	2·03
Cu	26·92	26·98%	27·28

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde das beim Erhitzen von Oxalsäureester (1 Mol.) mit Anthranilsäure (2 Mol.) erhaltene Product mit Alkohol gewaschen, hierauf in Ammoniak aufgenommen, der Überschuss des Ammoniak verrieben und die concentrirte Lösung mit concentrirter Kalilauge gefällt. Das fast farblose Kalisalz, das von körniger krystallinischer Beschaffenheit war, wurde mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen, hierauf in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt. Das

Silbersalz schied sich dabei als weisser flockiger Niederschlag aus, der beim Trocknen über Schwefelsäure sich stark bräunte. Nichtsdestoweniger wurde eine Analyse dieses Salzes vorgenommen. Dieselbe ergab folgende Werthe:

- I. 0·3166 g gaben 0·0611 g Wasser, 0·4049 g Kohlensäure und 0·1250 g Silber.
 II. 0·3938 g gaben 17·75 cm³ Stickstoff bei 13·4° C. und 737 mm Barometerstand.

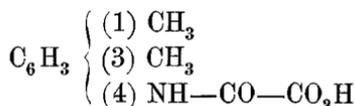
	Berechnet für <u>C₁₆H₁₀Ag₂N₂O₆</u>	Gefunden	
		I	II
C	35·42 ⁰ / ₁₀₀	34·87 ⁰ / ₁₀₀	—
H	1·84	2·14	—
N	5·16	—	5·15 ⁰ / ₁₀₀
Ag	39·85	39·48	—

Bei der immerhin schwierigen Darstellung grösserer Mengen dieser Säure, sei es nun durch Oxydation des Oxal-*o*-Toluids, sei es durch Einwirkung von Anthranilsäure auf Oxalester haben wir vorläufig von dem weiteren Studium dieser Säure Abstand genommen. Wir wollen nur erwähnen, dass auch durch Einwirkung von 2 Mol. Anthranilsäure auf 1 Mol. Oxalsäure neben einem Körper von der kleinsten Formel C₁₄H₁₀N₂O die Oxanilid-di-*o*-Carbonsäure, wenn auch nur in geringer Menge, erhalten werden kann.

Schon oben haben wir erwähnt, dass bei der Einwirkung der Anthranilsäure auf Oxalsäureester ein beim Auskochen des Reactionsproductes mit Wasser in dieses übergehender krystallinischer Körper entsteht. Dieser ist der Analyse zufolge als Äthylkynursäure oder Äthyloxalylanthranilsäure¹ zu betrachten und dürfte mit dem von A. Baeyer aus Indoxylsäureester gewonnenen Körper identisch sein. Die Gewinnung dieser Substanz findet ein vollständiges Analogon in der Darstellung der Äthoxalbenzamsäure nach Schiff².

¹ Ber. 1882, 777.

² Ann. Chemie, 232, 131.

Oxal-Xylidsäure

Zur Gewinnung dieser Säure gingen wir von α -Amido-*m*-Xylol aus, welches aus dem technischen Xylidin beim Versetzen mit Salzsäure als salzsaures Salz krystallinisch abgetrennt wird. Die Base wurde mit äthyloxalsaurem Kalium im Verhältnisse von 1 Mol. : 1 Mol. gemengt und das Gemisch im Metallbade längere Zeit einer Temperatur von 180 bis 190° ausgesetzt, bis die Masse erstarrte. Die wässrige Lösung dieser Schmelze gab nach dem Filtriren und Ansäuern mit Salzsäure weisse Krystallnadeln. Dieselben wurden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und zunächst lufttrocken der Analyse unterworfen.

0·2863 g gaben 0·1621 g Wasser und 0·5955 g Kohlensäure.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
C	56·87%	56·72%
H	6·16	6·28

Eine besondere Bestimmung des Krystallwassers bei höherer Temperatur war nicht durchführbar, da schon bei einer Temperatur von 85° C. ein theilweises Sublimiren der Säure eintrat. Dass hierbei noch keine Zersetzung der Säure eintrat, geht aus folgender Analyse hervor.

- I. 0·2788 g gaben bei 85° getrocknet 0·1471 g Wasser und 0·6354 g Kohlensäure.
- II. 0·3320 g gaben bei 100° getrocknet 18·5 cm³ Stickstoff bei 12° C. und 750 mm Barometerstand.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$	Gefunden	
		I	II
C	62·18%	62·15%	—
H	5·70	5·86	—
N	7·25	—	7·61%

Die lufttrockene Säure schmilzt unter Zersetzung bei 128 bis 129°; sie schliesst sich in ihren Eigenschaften vollkommen der Oxal-*o*-Toluidsäure an.

Silbersalz. Eine heisse Lösung der Oxalxylylsäure gab beim Fällen mit heisser Silbernitratlösung farblose breite Nadeln, die aus Wasser einmal umkrystallisirt wurden und bei 105° getrocknet, folgende Zahlen bei der Analyse lieferten:

- I. 0·2228 g gaben 0·0800 g Silber.
- II. 0·2358 g gaben 0·3471 g Kohlensäure, 0·0715 g Wasser und 0·0852 g Silber.
- III. 0·3887 g gaben 15·8 cm³ Stickstoff bei 8·0° C. und 750·8 mm Barometerstand.

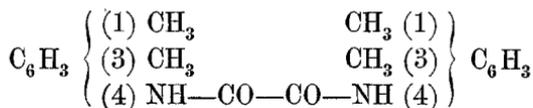
	Berechnet für $C_{10}H_{10}AgNO_3$	Gefunden		
		I	II	III
C	40·00%	—	40·14%	—
H	3·33	—	3·37	—
N	4·67	—	—	4·85%
Ag	36·00	35·91%	36·13	—

Calciumsalz. Dasselbe wurde in der Form farbloser Nadeln erhalten, als eine heisse Lösung der Oxalxylylsäure mit einer Chlorcalciumlösung versetzt wurde. Das Salz enthält Krystallwasser; gefunden wurde ein Wassergehalt von 8·67%, während sich nach der Formel $C_{20}H_{20}CaN_2O_6 + 2H_2O$ die Zahl 7·8, für dieselbe Formel mehr 2·5 H₂O 9·6% berechnet.

0·3601 g des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0·0480 g Calciumoxyd.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}CaN_2O_6$	Gefunden
Ca	9·43%	9·52%

Analog wie durch Erhitzen der Oxal-*o*-Toluidsäure Oxal-*o*-Toluid gebildet wird, zersetzt sich die Oxalxylylsäure beim Erhitzen für sich auf höhere Temperaturen unter Entwicklung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserdampf und Bildung von

Oxalxylid.

Die Schmelze wurde mit säurehaltigem Wasser gewaschen und hierauf aus Benzol und Eisessig umkrystallisirt. Das Xylid stellt auf diese Weise gewonnen farblose flache Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 210° liegt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

I. 0·2506 g gaben 0·1547 g Wasser und 0·6693 g Kohlensäure.

Auch durch Einwirkung des α -Amido-*m*-Xylols auf Oxal säureäthylester im Verhältnisse von 2 Mol. : 1 Mol., sowie durch Einwirkung dieser Base auf Oxalsäure in demselben Molekularverhältnisse wird das Oxalxylid erhalten, welches bereits Genz¹ durch Erhitzen von oxalsaurem Xylidin gewonnen hat.

Die auf gleiche Weise abgeschiedenen und gereinigten Substanzen gaben nach dem Trocknen bei 100° folgende Werthe:

II. a) 0·2657 g der vermitteltst Oxalsäureester gewonnenen Substanz gaben 0·1631 g Wasser und 0·7056 g Kohlensäure.

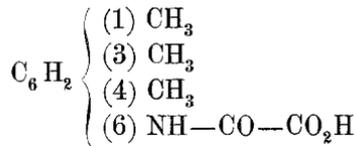
II. b) 0·3143 g derselben Substanz gaben 25·75 cm³ Stickstoff bei 10·6° C. und 743 mm Barometerstand.

III. a) 0·3062 g der vermitteltst Oxalsäure gewonnenen Substanz gaben 0·1946 g Wasser und 0·8204 g Kohlensäure.

III. b) 0·3757 g derselben Substanz gaben 31·5 cm³ Stickstoff bei 12·9° C. und 735 mm Barometerstand.

	Berechnet für	Gefunden		
	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	I	II	III
C	72·97 ⁰ / ₁₀₀	72·83 ⁰ / ₁₀₀	72·42 ⁰ / ₁₀₀	73·07 ⁰ / ₁₀₀
H	6·76	6·85	6·82	7·06
N	9·46	—	9·56	9·58

¹ Berichte III, 227.

Oxal- ψ -Cumidsäure.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Säure diente uns das ψ -Cumidin, dessen Schmelzpunkt bei 63° liegt. Dasselbe wurde im Verhältnisse von 1 Mol. : 1 Mol. mit Kaliumäthylloxalat gemischt und das Gemenge bis zum Aufhören der Alkoholentwicklung auf 200° erhitzt, die filtrirte wässrige Lösung der Schmelze mit Salzsäure gefällt und die freie Säure nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser in der Form schwach gelblich gefärbter schöner Nadeln gewonnen. Die lufttrockene Säure schmilzt unter Gasentwicklung bei 167° und verliert ihr Krystallwasser bei 100°.

I. 0·4123 g der lufttrockenen Säure gaben bei 100° 0·0350 g Wasser ab.

II. 0·3145 g gaben 0·0257 g Wasser.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{11}H_{13}NO_3 + H_2O$	I	II
H ₂ O	8·00%	8·49%	8·17%

Die Verbrennungen ergaben folgende Werthe:

I. 0·2888 g gaben nach dem Trocknen bei 100° 0·1728 g Wasser und 0·6740 g Kohlensäure.

II. 0·3317 g gaben 21·5 cm³ Stickstoff bei 22·8° C. und 745 mm Barometerstand.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{11}H_{13}NO_3$	I	II
C	63·77%	63·65%	—
H	6·28	6·66	—
N	6·76	—	7·15%

Natriumsalz. Durch Neutralisiren einer heissen Lösung der Säure mit kohlensaurem Natron wurde dieses Salz gewonnen,

welches sich beim Erkalten in der Form perlmutterglänzender Blättchen ausschied. Dasselbe enthält 3 Mol. Krystallwasser, wie folgende Bestimmung zeigt:

0·4887 g des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben bei 100° 0·0915 g Wasser ab.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}NaNO_3 + 3H_2O$	Gefunden
H ₂ O	19·08%	18·74%

Die Natriumbestimmung der wasserfreien Substanz gab folgendes Resultat:

0·3903 g gaben 0·1198 g schwefelsaures Natrium.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}NaNO_3$	Gefunden
Na	10·04%	9·94%

Saures Kaliumsalz. Dasselbe wurde erhalten beim Fällen einer alkoholischen Lösung der Oxaleumidsäure mit alkoholischer Kalilauge und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Wasser. Dasselbe bildet farblose Nadeln, ist krystallwasserfrei und gab nach dem Trocknen bei 105° folgenden Werth für das Kalium:

0·1938 g gaben 0·0347 g schwefelsaures Kalium.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}KNO_3 + C_{11}H_{13}NO_3$	Gefunden
K	8·62%	8·65%

Calciumsalz. Eine kochend heisse Lösung der Säure mit Chlorealcium versetzt, gibt beim Erkalten ein weisses Krystallpulver, das auch in heissem Wasser sehr schwer löslich ist. Dasselbe enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 130° entweicht.

0·5309 g gaben 0·0213 g Wasser.

	Berechnet für $(C_{11}H_{12}NO_3)_2Ca + H_2O$	Gefunden
H ₂ O	3·83%	4·01%

0·5043 g des entwässerten Salzes gaben 0·0628 g Calciumoxyd.

Berechnet für (C ₁₁ H ₁₂ NO ₃) ₂ Ca	Gefunden
Ca 8·83 ⁰ / ₀	8·89 ⁰ / ₀

Saures Silbersalz. Die kochend heisse Lösung der Säure in Wasser wurde mit Silbernitrat versetzt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen seidenglänzenden Nadelbüschel aus heissem Wasser umkrystallisirt, ergaben bei der Analyse folgenden Silbergehalt.

0·3643 g gaben bei 100° getrocknet 0·0754 g Silber.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ AgNO ₃ + C ₁₁ H ₁₃ NO ₃	Gefunden
Ag 20·70 ⁰ / ₀	20·68 ⁰ / ₀

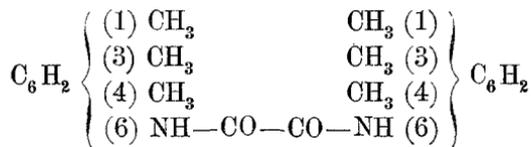
Neutrales Silbersalz. Das oben beschriebene Natriumsalz gab, in wässriger Lösung mit Silbernitrat gefällt, einen weissen krystallinischen Niederschlag, der zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0·3696 g gaben 0·1265 g Silber.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ AgNO ₃	Gefunden
Ag 34·32 ⁰ / ₀	34·23 ⁰ / ₀

Beim Erhitzen der Oxal-ψ-Cumidsäure auf höhere Temperaturen zersetzt sich dieselbe ganz analog ihrem im Vorigen beschriebenen homologen Säuren unter Bildung von

Oxal-ψ-Cumid.



Dasselbe kann auf die schon vorhin beim Xylid und Toluid beschriebenen Weise rein erhalten werden und bildet aus Benzol

und Eisessig umkrystallisirt farblose glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 230° liegt. Dieselbe Substanz wurde auch beim Zusammenschmelzen von ψ -Cumidin und entwässerter Oxalsäure im Verhältnisse von 2 Mol. : 1 Mol. erhalten.

Im Verhalten und in den Löslichkeitsverhältnissen schliesst sich dieses Cumid den schon angeführten niederen Homologen an. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

I. a) 0·2822 g der bei 105° getrockneten Substanz, erhalten durch Erhitzen der Oxal- ψ -Cumidsäure, gaben 0·1877 g Wasser und 0·7659 g Kohlensäure.

I. b) 0·2454 g derselben Substanz gaben $18\cdot5\text{ cm}^3$ Stickstoff bei $11\cdot8^{\circ}$ C. und 749 mm Barometerstand.

II. 0·2803 g der bei 105° getrockneten Substanz aus Cumidin und Oxalsäure gaben 0·1874 g Wasser und 0·7603 g Kohlensäure.

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden	
		I	II
C	74·07 ⁰ / ₁₀₀	74·02 ⁰ / ₁₀₀	73·95 ⁰ / ₁₀₀
H	7·04	7·39	7·42
N	8·64	8·84	—

Aus dem im Vorstehenden beschriebenen Beobachtungsmaterial lässt sich verallgemeinernd hervorheben: Die aromatischen Oxaminsäuren lassen sich mit Leichtigkeit durch die Einwirkung der aromatischen Basen auf Kaliumäthylmalat glatt gewinnen; sie zeigen das Gemeinsame, dass sie aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser in Nadeln krystallisiren, und beim Erhitzen auf höhere Temperaturen unter Abgabe von Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure aus je 2 Molekülen in die entsprechenden Derivate des Oxamids übergehen.

Bei der Ausführung dieser, sowie der vorstehenden Arbeit hatten wir uns der eifrigen Mithilfe des Herrn stud. med. R. R. Kolisch zu erfreuen, dem wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.