

# Studien über unsymmetrische aromatische Derivate des Oxamids

von

H. Suida jun.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der  
k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1910.)

Die Synthese aromatischer Oxaminsäuren und symmetrischer aromatischer Oxamide ist in zahlreichen Arbeiten behandelt worden. Zu ihrer Herstellung wurde meistens der Weg eingeschlagen, daß Oxalsäure oder deren Diäthylester mit molekularen Mengen der entsprechenden aromatischen Basen erhitzt wurde, wobei unter Austritt von Wasser, beziehungsweise Alkohol die Oxaminsäuren oder Oxamide, je nach den gewählten Bedingungen entstanden (H. Hübner,<sup>1</sup> O. Aschan,<sup>2</sup> J. Mauthner und W. Suida,<sup>3</sup> H. Klinger,<sup>4</sup> J. O. Dyer und W. E. Mixter,<sup>5</sup> A. G. Perkin<sup>6</sup> u. a.). Außer dieser Art der Darstellung gelangten auch einige andere Forscher gelegentlich zu solchen Oxamidderivaten (A. Reissert,<sup>7</sup> R. H. Pickard, C. Allen, W. A. Bowdler und W. Carter,<sup>8</sup> G. Heller<sup>9</sup>). Ein

---

<sup>1</sup> Lieb. Ann., 209, 366.

<sup>2</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 18, 2936; 23, 1820.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 9, 736.

<sup>4</sup> Lieb. Ann., 184, 261.

<sup>5</sup> American chemical Journal, 8, 349; Jahresber. für 1886, 800.

<sup>6</sup> Journal of the chemical society of London, 61, 458.

<sup>7</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 31, 382.

<sup>8</sup> Chem. Zentr., 1903, 1, 157.

<sup>9</sup> Lieb. Ann., 332, 267; Chem. Zentr., 1904, 2, 702.

anderer Weg, zu aromatischen Oxamiden zu gelangen, war dadurch gegeben, daß die aromatischen Oxaminsäureester oder die Säuren selbst durch neue Mengen aromatischer Basen in Diaryloxamide übergeführt werden können. Dieser Weg wurde schon bei der Darstellung von Arylalkyloxamiden, z. B. des Phenyläthyloxamids oder bloß des Monophenyloxamids ( $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ ) eingeschlagen. Dieser sukzessive Aufbau aus Base + Oxalsäure zu Oxaminsäure und weiter + Base zu Diaryloxamid gestattet auch die Synthese beliebig zusammengesetzter unsymmetrischer aromatischer Oxamide, von denen, soviel sich aus der Literatur entnehmen läßt, nur drei bisher bekannt sind, die aber nach anderer als nach der zuletzt beschriebenen Art erhalten wurden.

So gelangten J. O. Dyer und W. E. Mixer<sup>1</sup> durch direkte Chlorierung von Oxanilid zu einem unsymmetrischen Trichloroxanilid, R. H. Pickard, C. Allen, W. Bowdler und W. Carter<sup>2</sup> durch Erhitzen des von ihnen dargestellten *m*-Nitrophenylhydroxyoxamids mit Anilin zu *m*-Nitrooxanilid und G. Heller<sup>3</sup> durch Einwirkung von *p*-Toluidin auf Trichloracetanilid oder von Anilin auf Trichloracet-*p*-toluid zu einem Phenyl-*p*-tolylloxamid.

Diesen letzten Körper habe auch ich, aber auf anderem Wege, erhalten und für ihn etwas abweichende Eigenschaften gefunden, wie weiter unten berichtet werden soll.

Die oben genannte Methode benützte ich nun zur Darstellung einer Reihe solcher unsymmetrischer Verbindungen, auch gelangte ich durch Kernsubstitution in diesen zu weiteren solchen Körpern.

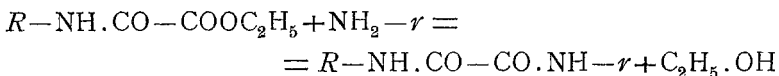
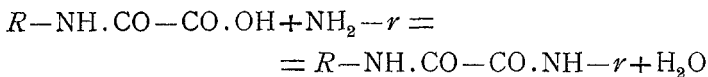
Bezeichne ich die symmetrischen Diaryloxamide mit  $R-NH \cdot CO-CO \cdot NH-R$ , wobei  $R$  irgendein beliebiges aromatisches Radikal bedeuten mag, so lassen sich die unsymmetrischen Verbindungen dieser Klasse ganz allgemein durch die Formel  $R-NH \cdot CO-CO \cdot NH-r$  wiedergeben. Ihre Bildung wird dann durch die Gleichungen

---

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> L. c.

<sup>3</sup> L. c.



veranschaulicht.

Zunächst habe ich für  $R$  den Phenylrest verwendet, bin also von dem Oxanilsäureäthylester ausgegangen, und für  $NH_2-r$  die Homologen des Anilins sowie deren Nitroderivate und die Naphthylamine genommen. Ferner habe ich auf diese Weise, ausgehend vom  $p$ -Tolyloxaminsäureester ( $p$ -Oxtoluidsäureester) durch Einwirkung von  $p$ -Xylidin ein  $p$ -Tolyl- $p$ -xylyloxamid erhalten.

Das wesentliche Interesse, das diese Verbindungen bieten, liegt aber in ihrem Verhalten gegen verseifende Agenzien.

Solche Spaltungen sind an den symmetrischen Diaryloxamiden zahlreich und in verschiedenster Art, niemals aber von einem bestimmten Gesichtspunkt ausgehend und gleichmäßig ausgeführt worden, auch wurde die Aufspaltung meist nur zur Ermittlung der Konstitution, z. B. von nitrierten oder halogenisierten Diaryloxamiden benützt. So wurde alkoholisches Kali, wässrige kohlensaure und Ätzalkalien, konzentrierte Schwefelsäure, alkoholisches Ammoniak, selbst Wasser allein von H. Hübner,<sup>1</sup> A. G. Perkin,<sup>2</sup> W. G. Mixter und F. O. Walther,<sup>3</sup> W. G. Mixter und F. Kleeberg<sup>4</sup> zur Verseifung (meist im bedeutenden Überschuß) angewendet.

Schon J. O. Dyer und W. E. Mixter<sup>5</sup> machten die Beobachtung, daß Diaryloxamide bei der Verseifung mit verdünnter alkoholischer Kalilauge und geringer Einwirkungsdauer zunächst in Aryloxaminsäure, beziehungsweise deren Kalisalz und Arylamin zerfallen, daß aber bei stärkerer Einwirkung, längerer Dauer, konzentrierterer Kalilauge die Spaltung gleich zu Oxalsäure und Base erfolgt. Sie haben das zur Gewinnung

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> L. c.

<sup>3</sup> American chemical journal, 9, 355; Jahresber. für 1887, 1606.

<sup>4</sup> American chemical journal, 11, 236; Jahresber. für 1889, 866.

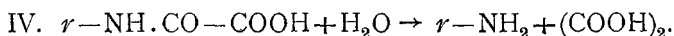
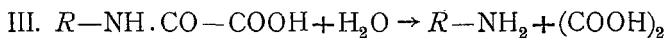
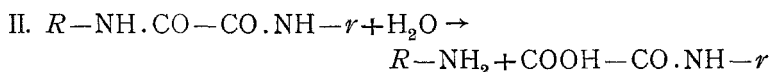
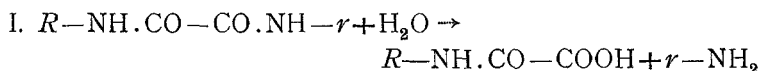
<sup>5</sup> L. c.

von halogenisierten Oxanilsäuren benützt. Ein gleiches Verhalten haben sie auch für Oxanilid, dem niedrigsten Diaryloxamid, nachgewiesen.

Ähnliche Beobachtungen machten C. A. Bischoff und A. Hausdörffer<sup>1</sup> an den symmetrischen Naphthylaminabkömmlingen der Oxalsäure.

Interessant erscheint nun die Frage, wie sich denn die unsymmetrischen Oxamidderivate verhalten. Bei der völligen Symmetrie der oxanilidartigen Verbindungen fällt die Frage nach der Stelle, an der die Aufspaltung zunächst vor sich geht, weg. Bei einer genügenden Differenzierung der beiden Arylreste  $R$  und  $r$  war es vorauszusehen, daß die Spaltung nicht gleichmäßig auf beiden Seiten erfolgen werde. Ich habe mich bemüht, an den dargestellten Verbindungen diesen Vorgang zu studieren und habe auch eine gewisse Gesetzmäßigkeit finden können.

Die Vorgänge, die sich abspielen können, lassen sich durch folgende vier Gleichungen wiedergeben:



Nach dem Gesetz der stufenweisen Reaktionen ist anzunehmen, daß als primäre Prozesse nur I und II gelten können, daß also die Spaltung zu Oxalsäure nie direkt, sondern erst in zweiter Linie, als Folge der vor sich gegangenen Reaktion I oder II auftreten kann.

Daß aber die Reaktion III oder IV schon beim ersten Auftreten der geringsten Mengen Oxaminsäure von der Reaktion I oder II einsetzen muß, erhellt schon aus den Versuchen aus früheren Arbeiten (siehe oben). Es ist ja auch kein Grund vorhanden, warum erst von einer bestimmten Konzentra-

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 25, 3267.

tion des verseifenden Agens an die Oxaminsäuren angegriffen werden sollten, um so mehr da beim ersten Auftreten der abgespaltenen Oxaminsäure noch reichlich Kalilauge vorhanden ist und, wie es sich zeigte, die Verseifung I, II bei der von mir angewandten Verdünnung keineswegs rasch, sondern erst im Verlauf einiger Stunden bei Kochhitze vor sich geht.

Wie weit also diese Reaktionen nach einer gewissen Zeit vorgeschritten sind, hängt nur von zwei Umständen ab: der Reaktionsgeschwindigkeit der Prozesse I bis IV und dem mechanischen Widerstand der ursprünglichen Verbindung, der sich in dem Grade ihrer Löslichkeit in der Verseifungsflüssigkeit, nicht zum geringsten auch durch die Verteilung, in der sie in die Flüssigkeit gebracht wird äußert. Denn es ist klar, daß ein ungenügend verteilter Körper, in die alkoholische Kalilauge gebracht (die Löslichkeit aller dieser Verbindungen ist ja für Alkohol eine recht geringe), längere Zeit zur völligen Verseifung brauchen wird und daher Kalilauge höherer Konzentration länger auf die primären Spaltprodukte einwirken kann, was das Fortschreiten der Reaktion III oder IV begünstigen wird.

Daraus ergibt sich schon, daß, abgesehen vom ersten Grunde, die hochsubstituierten Diaryloxamide, die sehr schwer lösliche Körper darstellen, zum größten Teile, wenn nicht ganz, in ihre einfachen Komponenten (Base, Oxalsäure) zerfallen werden, wie das auch bei den symmetrischen Polynitroxaniliden und -oxtoluiden schon früher gefunden wurde (W. G. Mixter und F. O. Walther,<sup>1</sup> derselbe und F. Kleeberg,<sup>2</sup> A. G. Perkin<sup>3</sup>).

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist wieder bedingt durch den Charakter des Kernes  $R$  und  $r$ , somit läßt sich durch das Ergebnis der Verseifung der Einfluß eines Substituenten (z. B.  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , Hal. u. a.) beleuchten. Es handelt sich also darum, festzustellen, ob und in welchem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit irgendeiner dieser Reaktionen praktisch so gering wird, daß man sagen kann, die Spaltung verläuft im wesentlichen

---

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> L. c.

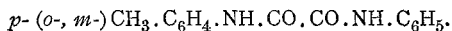
<sup>3</sup> L. c.

nach dieser oder jener Richtung; denn daß stets alle vier Prozesse, wenn auch in geringem Maße, stattfinden, ist wohl als sicher hinzustellen.

Um eine bestimmte Regel aufstellen zu können, ist die Herstellung und Spaltung noch vieler anderer solcher Diaryloxamide und ein Wechsel der Bedingungen bei den Verseifungen nötig, und ich ersuche, mir das Gebiet, an dem weitere Arbeiten im Gange sind, noch einige Zeit überlassen zu wollen.

J. Tafel<sup>1</sup> gab seinerzeit eine typische Reaktion der Säureanilide und deren Homologen mit konzentrierter Schwefelsäure und Bichromat an, die später vielfach von anderen bestätigt und ergänzt wurde. Tafel fand, daß die Reaktion nur dann ausbleibe, wenn die Parastellung des Benzolkerns besetzt sei. Die Diaryloxamide geben als doppelte Säurearylamide diese Reaktion auch. Das bekannte symmetrische Ditolyloxamid mit beiden Methylgruppen in der Parastellung gibt die Reaktion nicht, wovon ich mich selbst überzeugt habe; ebenso bleibt sie bei dem von mir erhaltenen *p*-Jodphenyl-*p*-tolyloxamid aus, desgleichen beim *p*-Nitrophenyl-*o*-nitro-*p*-tolyloxamid, während Verbindungen, in denen nur eine Parastellung besetzt ist, wie beim *p*-Tolylyphenyloxamid, durchwegs und deutlich die Reaktion zeigen. Die Ansicht Tafel's ist also im vollen Umfange zu bestätigen.

#### Darstellung von *p*-(*o*-, *m*-)Tolylyphenyloxamid.



Als Ausgangsmaterial diente Oxanilsäureäthylester, der auf bekannte Weise durch mehrstündiges Kochen von Oxalsäurediäthylester und Anilin, Auslaugen der Reaktionsmasse mit warmem verdünnten Alkohol und Ausfällen durch Verdünnen mit Wasser gewonnen wurde und nach dem Trocknen und Digerieren mit Petroläther (zur Entfernung unveränderten Oxaläthers und Anilins) ein kaum gefärbtes krystallinisches Pulver darstellte, das so direkt zu den Synthesen verwendet wurde.

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 25, 412.

1. 5 g Oxanilsäureester wurden mit der berechneten Menge von reinem krystallisiertem *p*-Toluidin (2·77 g) in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen vermengt, ein kurzes Steigrohr aufgesetzt und im Paraffinbade allmählich erhitzt. Bei 150° (Bad) trat starke Alkoholentwicklung ein, der Alkohol konnte durch das entsprechend dimensionierte Rohr entweichen, während mitgerissene basische Dämpfe sich im Rohr kondensierten.

Die Temperatur des Bades wurde zwischen 150 bis 160° durch 2 Stunden erhalten, nach welcher Zeit die Gasentwicklung fast vollständig aufgehört hatte. Nach dem Erkalten wurde die schwach braungefärbte Schmelze mit zirka 20 cm<sup>3</sup> Alkohol heiß digeriert, möglichst zerteilt, nach dem Erkalten filtriert, abgepreßt und getrocknet. Ausbeute 5 g (76% der theoretischen). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Eisessig und Trocknen bei 105° zeigte die Verbindung den Schmelzpunkt 204 bis 205° (konstant). Sie besteht aus plattigen, farblosen, glänzenden Krystallaggregaten.

2. 20 g Oxanilsäureester wurden mit einem beträchtlichen Überschusse von *p*-Toluidin wie oben im Kölbchen erhitzt, die Temperatur aber bis 190° gesteigert und so nach 1½ Stunden unter Erhaltung der gleichen Temperatur zum Erstarren gebracht. Nach 3½ Stunden wurde erkalten gelassen, die Schmelze gut zerkleinert, mit zirka 20 cm<sup>3</sup> Äther heiß digeriert, nach dem Abkühlen filtriert und mit wenig Äther gewaschen, nach zweimaliger Wiederholung dieser Reinigung bei 105° getrocknet. Ausbeute 20 g an vollständig weißem Rohprodukt (76% der theoretischen). Die Substanz stellte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Trocknen einen silberglänzenden Filz von langen, prismatischen Nadelchen (auch wenige plattige Aggregate kommen darunter vor) vom Schmelzpunkt 198 bis 199° (konstant) dar.

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, leicht in Chloroform, heißem Eisessig und Aceton.

G. Heller<sup>1</sup> hat ihren Schmelzpunkt bei 206° gefunden.

Das *p*-Tolyphenyloxamid zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen Bichromatlösung momentan eine

<sup>1</sup> Lieb. Ann., 332, 267.

tief violettrote Färbung (Tafel'sche Reaktion), während G. Heller angibt, daß seine Substanz diese Reaktion nicht zeigt.

0·1408 g gaben 0·3631 g CO<sub>2</sub>, 0·0720 g H<sub>2</sub>O·

0·1419 g gaben 0·3674 g CO<sub>2</sub>, 0·0722 g H<sub>2</sub>O.

0·1792 g gaben 17·1 cm<sup>3</sup> N(11·5°, 747·5 mm).

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> C 70·83, H 5·55, N 11·030/0; gef. C 70·34, 70·61, H 5·72, 5·69, N 11·270/0.

Zur Darstellung der *o*-Verbindung wurden 5 g Oxanilsäureester mit 2·77 g frisch destillierten *o*-Toluidins in gleicher Weise wie bei der *p*-Verbindung erhitzt; die Reaktion setzt in bemerkbarer Weise erst bei 180° (Bad) ein. Es wurde weiter 2 Stunden bei 180 bis 190° erhitzt, die Schmelze nach dem Zerkleinern zunächst wie bei der *p*-Verbindung mit Alkohol gereinigt, schließlich, da noch starke Mißfärbung vorhanden war, ähnlich wie oben mit Äther gewaschen, worauf ein farbloses Rohprodukt, doch in viel geringerer Ausbeute als beim *p*-Körper erhalten wurde.

Ein zweitesmal wurden 10 g Oxanilsäureester mit 5·54 g *o*-Toluidins unter Anwendung eines längeren Steigrohres 2<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden bei 190 bis 200° erhitzt, die Schmelze bloß mit wenig Äther einigemal gereinigt und so eine Ausbeute von 6·3 g (47·8/0 der theoretischen, fast die doppelte als beim ersten Versuch) erhalten. Es wurde einmal aus Benzol-Eisessig, ein zweitesmal aus Benzol allein umkrystallisiert und bei 105° getrocknet. Unregelmäßige, kurze und lange, mikroskopische Prismen vom Schmelzpunkt 176 bis 177°.

Die *o*-Verbindung ist im allgemeinen etwas leichter löslich als die *p*-Verbindung.

0·1428 g gaben 0·3715 g CO<sub>2</sub>, 0·0706 g H<sub>2</sub>O.

0·2038 g gaben 19·0 cm<sup>3</sup> N(12°, 758 mm).

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> C 70·83, H 5·55, N 11·030/0; gef. C 70·96, H 5·53, N 11·140/0.

Das *o*-Tolylphenyloxamid zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen Bichromatlösung eine tiefviolette Färbung, läßt sich also so vom Oxanilid nicht unterscheiden.

Zur Darstellung der *m*-Verbindung verwendete ich zuerst frisch destilliertes, technisches *m*-Toluidin; das erhaltene



*m*-Tolyphenyloxamid zeigte sich aber als unrein, sein Schmelzpunkt lag trotz wiederholtem Umkrystallisieren unscharf zwischen 168 bis 190°. Es lag also die Vermutung nahe, daß das *m*-Toluidin durch geringe Mengen der Isomeren verunreinigt sei, wodurch auch das Reaktionsprodukt die isomeren Tolyphenyloxamide enthalten konnte, die sich bei ihren so wenig differenten Eigenschaften nicht trennen lassen.

Daher ging ich vom reinen *m*-Toluidin (Kahlbaum) aus und erhitzte wie oben 5·54 g mit 10 g Oxanilsäureester im offenen Kölbchen bei 180° (Bad), bis beim Herabmindern der Temperatur auf 120° Erstarren eintrat. Der Schmelzkuchen wurde nach dem Erkalten zerrieben und gleich portionweise aus 60prozentigem Alkohol umkrystallisiert. So erhielt ich 9 g eines reinen Produktes, bestehend aus glänzenden, farblosen, langen, prismatischen Nadelchen vom Schmelzpunkt 168° (konstant). Durch Einengen der alkoholischen Mutterlaugen konnten noch 1·6 g eines weniger reinen Produktes erhalten werden. Im ganzen betrug daher die Ausbeute 10·6 g (80·5% der theoretischen).

Für die Löslichkeit der *m*-Verbindung gilt dasselbe wie bei der *o*-Verbindung. Ebenso ist die Tafel'sche Reaktion dieses *m*-Tolyphenyloxamids die gleiche wie beim *o*-Körper und beim Oxanilid (violett).

0·1485 g gaben 0·3849 g CO<sub>2</sub>, 0·0728 g H<sub>2</sub>O.

0·3063 g gaben 29·4 cm<sup>3</sup> N (12°, 759 mm).

0·2756 g gaben 26·4 cm<sup>3</sup> N (12°, 760 mm).

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> C 70·83, H 5·55, N 11·03%; gef. C 70·69, H 5·49, N 11·49, 11·48%.

### Verseifung von *p*-(*o*-, *m*-)Tolyphenyloxamid.

Zum Zwecke der Orientierung untersuchte ich zunächst das Verhalten von Oxanilid beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Zwei Versuche mit je 2 g Oxanilid, einmal mit der berechneten (1 Mol), ein zweites Mal mit der doppelten Menge alkoholischer Kalilauge bei gleichem, je zweistündigem Kochen am Rückflußkühler ergaben genau dieselben Resultate. Nach dem Verdünnen mit Wasser, Ansäuern und Ausäthern hinterließ der Äther in beiden Fällen 0·8 g Oxanilsäure, die schon

in diesem Zustande den richtigen Schmelzpunkt von  $149^{\circ}$  zeigte. Daraus ließ sich schließen, daß die Reaktion III (siehe oben) eine Geschwindigkeit besitze, die auch durch einen bedeutenden Überschuß von Kali, aber bei gleicher Konzentration nicht wesentlich beschleunigt wird.

Wie die weiteren Versuche zeigen, geht bei den Tolyphenyloxamiden die Reaktion I und II zu gleicher Zeit vor sich. Versuche, quantitativ diese Spaltung zu verfolgen, beziehungsweise das Verhältnis der Intensität von I und II zu bestimmen, scheiterten an dem Umstande, daß eine einigermaßen quantitative Trennung der so nahestehenden Aryloxaminsäuren nicht gelingt.

Nach vielen Versuchen gelangte ich zu einer Methode, nach der es möglich erscheint zu konstatieren, ob nur die Reaktion I oder II oder ob beide zugleich verlaufen. Nach ihr habe ich dann auch bei allen anderen Verseifungen gearbeitet und sie sei daher hier kurz beschrieben. Abweichungen von diesem Verfahren in einzelnen Fällen sind stets eigens erwähnt.

Zur Verseifung verwendete ich eine frischbereitete alkoholischwässrige Kalilauge, wie sie im hiesigen Laboratorium für die Fettverseifungen gebraucht wird, von der  $1\text{ cm}^3$   $0.01905\text{ g}$  KOH enthält. Zum Messen der unverbrauchten Menge Kali benützte ich eine verdünnte Salzsäure, von der  $3.45\text{ cm}^3$   $1\text{ cm}^3$  meiner alkoholischen Kalilauge entsprachen.

In der Regel kochte ich mit einem geringen Überschuß alkoholischer Kalilauge und  $25\text{ cm}^3$  Alkohol je  $2\text{ g}$  Substanz 3 Stunden am Rückflußkühler. Die durch Ausäthern gewonnenen Rohsäuren löste ich in wenig heißem Wasser, kochte meist mit etwas Tierkohle, filtrierte und setzte zur heißen, etwas verdünnten Lösung der Säuren konzentrierte Silbernitratlösung zu; die ausgeschiedenen Silbersalze wurden dann durch Kochen in derselben, eventuell noch verdünnten Flüssigkeit wieder in Lösung gebracht, die Lösung heiß filtriert und nach dem vollständigen Erkalten die ausgeschiedenen Silbersalze, die fast immer rein weiß, krystallinisch sich abschieden, abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Die trockenen Silbersalze wurden dann auf ihren Silbergehalt geprüft.

Die Silbersalze aller Aryloxaminsäuren sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Konnte ich auch aus der erhaltenen Silberzahl nicht auf die Quantität der einzelnen Säuren schließen, so erhielt ich dadurch im Verein mit dem qualitativen Befund an den Basen Aufschluß, ob praktisch nur eine Säure abgespalten wurde oder ob ein Gemisch beider vorliege; denn es ist anzunehmen, daß, wenn auch das Silbersalz der einen Spaltsäure leichter in Wasser löslich ist als das der anderen, unter den eingehaltenen Bedingungen stets auch ein Teil des leichter löslichen mit auskrystallisiert (zumal bei der angewandten starken Konzentration) und so die Silberzahl entsprechend drückt oder hebt.

*p*-Tolylyphenyloxamid. 1. 2 g einmal aus Alkohol umkrystallisierter Substanz, 23·5  $cm^3$  (23·15  $cm^3$  ber.) alkoholischer Kalilauge und 25  $cm^3$  Alkohol wurden 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit 12  $cm^3$  Salzsäure zurücktitriert, nach dem Verdünnen mit Wasser zweimal aus alkalischer, dann zweimal aus saurer Lösung ausgeäthert. Die Säuren wurden nach Verdunsten des Äthers in die Silbersalze übergeführt (siehe oben) und diese nach dem Trocknen bei 105° analysiert.

0·1426 g gaben 0·0545 g Ag.

Ber. für Tolyloxaminsäure ( $C_9H_8O_3NAg$ ) 37·74% Ag; ber. für Oxanilsäure ( $C_8H_6NAg$ ) 39·68% Ag; gef. 38·20% Ag.

Die Basen zeigten mit Chlorkalklösung intensive Anilinreaktion.

2. Um nachzuweisen, daß sicher keine einheitliche Säure vorliege, wurde 1 g Substanz in gleicher Weise wie oben gespalten, die aus dem Äther gewonnenen Säuren jedoch zuerst aus Wasser, dann zweimal aus Benzol umkrystallisiert, nach jedem Umkrystallisieren und Trocknen der Schmelzpunkt bestimmt:<sup>1</sup> Rohsäuren-Schmelzpunkt 140 bis 150°, einmal aus Benzol umkrystallisiert Schmelzpunkt 142 bis 149°, zweimal aus Benzol umkrystallisiert Schmelzpunkt 138 bis 144°. Es lag also keine einheitliche Substanz vor.

---

<sup>1</sup> Oxanilsäure schmilzt bei 149°, *p*-Tolyloxaminsäure nach Klinger (l. c.) bei 168 bis 170°.

Es sei bemerkt, daß dieser Befund nicht von abgespaltener Oxalsäure herrühren kann, da diese bei solchen Bedingungen nicht in den Äther geht und auch bei den Säuren nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Basen (flüssig) geben mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen Salpetersäure eine blutrote Färbung.

3. Bei diesem Versuch wurden 3 g Substanz in gleicher Weise wie oben gespalten, die gewonnenen Basen (Anilinreaktion) durch fünfstündiges Kochen mit Eisessig acetyliert, nach dem Verjagen des Eisessigs (Rückstand 0·6 g) mit 2·4 g Eisessig gelöst, dann 48 g Wasser zugefügt. Beim Rühren krystallisierte momentan eine Acetylbase aus (Nachweis von *p*-Toluidin, Beilstein, II).

*o*-Tolylyphenyloxamid. 2 g aus Benzol-Eisessig umkrystallisierter Substanz wurden mit 24 cm<sup>3</sup> alkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann mit 17 cm<sup>3</sup> Salzsäure zurücktitriert.

Daraus läßt sich ersehen, daß bei der doppelten Konzentration schon nach kurzer Zeit die Hauptmenge (80% unter Annahme von bloß primären Reaktionen I [II]) gespalten ist. Es wurde nach dem Verdünnen zweimal aus alkalischer, dann zweimal aus saurer Lösung ausgeäthert.

Die Rohsäuren wurden wie oben in die Silbersalze übergeführt und diese einen Tag im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2250 g gaben 0·0863 g Ag.

Ber. für Tolyloxaminsäure 37·74% Ag; ber. für Oxanilsäure 39·68% Ag;  
gef. 38·35% Ag.

Die Basen zeigen starke Anilinreaktion und lassen nach Rosenstiehl deutlich *o*-Toluidin erkennen.

*m*-Tolylyphenyloxamid. 2 g einmal aus Alkohol umkrystallisierter Substanz wurden mit 23·5 cm<sup>3</sup> alkoholischer Kalilauge und 25 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit 5 cm<sup>3</sup> Salzsäure zurücktitriert. Es wurde zweimal aus alkalischer, dann zweimal aus saurer Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert.

Die Rohsäuren (oxalsäurefrei) wurden in beschriebener Weise in die Silbersalze übergeführt und diese im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2649 g gaben 0·1025 g Ag.

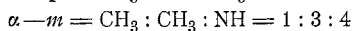
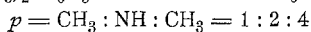
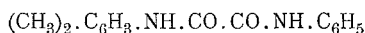
Ber. für Tolyloxaminsäure 37·74<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Ag; ber. für Oxanilsäure 39·68<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Ag;  
gef. 38·70<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Ag, 38·60<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Ag.

Der Basenrückstand des Äthers enthielt noch viel unverseifte Substanz. Daher wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen, auf das halbe Volumen eingengt, die Lösung der salzsauren Salze heiß filtriert, mit Alkali versetzt und ausgeäthert. Mit Chlorkalklösung läßt sich Anilin nachweisen. Die Probe auf *m*-Toluidin nach Lorenz<sup>1</sup> zeigt schwach, aber deutlich das Vorhandensein dieser Base an (Blindversuche).

Oxanilsäure gibt in der hier durchgeführten Art nie saures Silbersalz, überhaupt ist ein solches bisher nicht beschrieben worden. Meine späteren Versuche zeigen auch, daß, wenn Oxanilsäure allein vorhanden war, das auf gleiche Weise erhaltene Silbersalz stets gut stimmende Zahlen lieferte (für das neutrale Salz).

Aus diesen Versuchen läßt sich mit ziemlicher Sicherheit schließen, daß bei den drei isomeren Tolyphenyloxamiden 1. die Spaltung im Sinne der Reaktion I und II zugleich verläuft, also eine genügende Differenzierung der beiden Kerne durch eine eingetretene Methylgruppe nicht bewirkt wird, und 2. daß die Reaktionsgeschwindigkeit von III und IV eine sehr geringe im Verhältnis zu der von I und II ist.

### Darstellung von *p*-( $\alpha$ -*m*-)Xylylphenyloxamid.



Zur Darstellung der *p*-Verbindung verwendete ich frisch destilliertes, bei 214° übergehendes *p*-Xylidin. 10 g Oxanilester und 6·7 g (6·3 g ber.) *p*-Xylidin wurden im Kölbchen offen

<sup>1</sup> Lieb. Ann., 172, 180.

im Paraffinbad auf  $180^{\circ}$  (Bad) erhitzt, bis beim Herabmindern der Temperatur auf  $120^{\circ}$  völliges Erstarren der Masse eintrat, was erst nach einigen Stunden erreicht wurde.

Der harte Kuchen (14 g) wurde nach Möglichkeit zerkleinert und die Substanz direkt aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. So konnten 9 g einer ziemlich reinen, schwach gefärbten Substanz erhalten werden, die aus stark verfilzten Nadeln bestand. Beim Einengen der Mutterlaugen konnte nur mehr ganz mißfarbige Substanz erhalten werden, die verworfen wurde. Es mußte noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert werden, um ein nahezu farbloses Produkt erhalten zu können, das dann aus kleinen mikroskopischen Nadelchen besteht und scharf bei  $196$  bis  $197^{\circ}$  schmilzt. Die Löslichkeit ist ungefähr gleich der der Tolylyphenyloxamide.

Das *p*-Xylylphenyloxamid zeigt deutlich in violettbrauner Farbe die Tafel'sche Reaktion.

0·1368 g gaben 0·3591 g  $\text{CO}_2$ , 0·0731 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0·2835 g gaben  $25\cdot4 \text{ cm}^3$  N ( $12^{\circ}$ , 751 mm).

Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  C 71·61, H 6·02, N 10·46%; gef. C 71·60, H 5·98, N 10·61%.

In ganz analoger Weise wurde auch das  $\alpha$ -*m*-Xylylphenyloxamid gewonnen, indem 10 g Oxanilester mit 6·7 g frischdestilliertem, bei  $212^{\circ}$  siedenden  $\alpha$ -*m*-Xylidin längere Zeit, bis zum Aufhören der Gasentwicklung, auf  $180^{\circ}$  im Paraffinbad erhitzt wurden.

Die Substanz verhält sich ganz analog der *p*-Verbindung und wurde durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol zum konstanten Schmelzpunkt von  $200$  bis  $202^{\circ}$  gebracht. Sie stellt ebenfalls einen Filz mikroskopisch kleiner, farbloser Nadelchen dar und zeigt die Tafel'sche Reaktion in tief karminroter Farbe, ist also deutlich von der *p*-Verbindung zu unterscheiden. Es sei hierbei bemerkt, daß alle diese Farbenangaben für den ersten Moment der Reaktion gelten, da schon nach Sekunden ein Farbenwechsel in verschiedenster Art, auch je nach der Menge verwendeter Substanz und Bichromatlösung, vor sich geht, während die zuerst auftretende Farbe bei vielen Versuchen immer dieselbe ist.

0·1447 g gaben 0·3799 g CO<sub>2</sub>, 0·0756 g H<sub>2</sub>O.

0·1752 g gaben 16·1 cm<sup>3</sup> N (14°, 752 mm).

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> C 71·61, H 6·02, N 10·46%; gef. C 71·61, H 5·85,  
N 10·82%.

### Verseifung von *p*-(*α*-*m*-)Xylylphenyloxamid.

*p*-Xylylphenyloxamid. 2 g einmal aus Alkohol umkrystallisierter Substanz wurden mit 22 cm<sup>3</sup> (ber.) alkoholischer Kalilauge und 25 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit 9 cm<sup>3</sup> Salzsäure zurücktitriert und nach dem Verdünnen mit Wasser zweimal aus alkalischer, dann zweimal aus saurer Lösung ausgeäthert.

Die Rohsäuren wurden in beschriebener Art in die Silbersalze übergeführt. Hierbei zeigte sich ein abweichendes Verhalten gegenüber den Rohsäuren bei den früheren Verseifungen. Beim Fällen der heißen Lösung der Säuren mit Silbernitrat war früher stets ein voluminöser Niederschlag entstanden, der durch Kochen unter Verdünnung nur sehr schwer ganz in Lösung zu bringen war. In diesem Falle aber verschwand die beim Eingießen der Silbernitratlösung entstandene Trübung sofort wieder. Beim Erkalten schied sich auch nur relativ wenig Silbersalz ab. Nach abermaligem Aufkochen in derselben Lösung und Wiedereerkaltenlassen aber krystallisierte das Silbersalzgemenge in gewohnter Art und Menge aus. Es ist möglich, daß es sich hier um ein saures xylyloxaminsaures Silbersalz handelt (Silbersalze sind von dieser Säure bisher nicht beschrieben worden) und daß beim Wiederaufkochen dieses Salz in das neutrale übergeführt worden war (siehe auch Verseifung von *p*-Xylyl-*p*-tolylloxamid und von  $\phi$ -Cumylphenyloxamid).

0·1926 g (über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet) gaben 0·0740 g Ag.

0·1981 g (bei 105° getrocknet) gaben 0·0760 g Ag.

Ber. für Xylyloxaminsäure (neutrales Salz) 35·97% Ag; (saurer Salz) 21·88% Ag; ber. für Oxanilsäure 39·68% Ag; gef. 38·40, 38·40% Ag.

Die Basen wurden durch Aufnehmen in verdünnter Salzsäure, Eindampfen zur Vertreibung mit in den Äther gegangenen Alkohols, Filtrieren und Ausäthern nach dem Versetzen mit Alkali von unverseifter Substanz befreit. Mit Chlorkalklösung

tritt Anilinreaktion ein. Zum Nachweis von *p*-Xylidin wurden drei Filtrierpapierstreifen mit ätherischer *p*-Chlorchinonimidlösung getränkt, auf einem eine Lösung von reinem Anilin in Eisessig, am zweiten eine solche von reinem *p*-Xylidin in Eisessig aufgetupft; am dritten wurde die Lösung der Spaltbasen in Eisessig aufgetragen (Witt<sup>1</sup>). Nach einer Stunde verglichen, zeigte Anilin kaffeebraune, *p*-Xylidin grünschwarze, das Gemisch ebenfalls grünschwarze Flecken. Dieser Versuch zeigte bei öfterer Wiederholung stets dasselbe Resultat; *p*-Xylidin ist also in erheblicher Menge vorhanden.

*α-m*-Xylylphenyloxamid. 1. 2 g einmal aus Alkohol umkrystallisierter Substanz wurden mit 22 cm<sup>3</sup> alkoholischer Kalilauge und 25 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit 9·5 cm<sup>3</sup> Salzsäure zurücktitriert, Säuren und Basen in gleicher Weise wie oben gewonnen und gereinigt, die Säuren in die Silbersalze übergeführt und diese im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·3958 g gaben 0·1553 g Ag.

Ber. für Oxanilsäure 39·68% Ag; ber. für Xylyloxaminsäure 35·97% Ag; gef. 39·26% Ag. (Die *m*-Xylyloxaminsäure gibt mit Silbernitrat kein saures Salz, siehe J. Mauthner und W. Suida<sup>2</sup>.)

Diese Silberzahl würde fast auf Oxanilsäure als einzig vorhanden schließen lassen. Daß dem nicht so ist, zeigt die zweite Verseifung.

Die Basen geben starke Anilinreaktion; die Probe auf *α-m*-Xylidin mit Chlorchinonimidpapier ist nicht deutlich genug, um ein sicheres Urteil fällen zu können.

Die Anwesenheit von Anilin könnte ja auch ein Zeugnis der vor sich gegangenen Reaktion III (IV) (siehe allgemeiner Teil) geben.

Die Mutterlauge der Silbersalze mit dem übrig gebliebenen Silbersalz wurden mit konzentrierter wässriger Natronlauge eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten ausgeäthert und im Äther Anilin nachgewiesen.

<sup>1</sup> Chemische Industrie, 1887, Nr. 1.

<sup>2</sup> L. c.



2. Neuerdings wurden 2 g mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge und mit Alkohol wie oben verseift, auf gleiche Weise Basen und Säuren gewonnen, nur daß nach dem Ansäuern zur Verjagung des Alkohols eingedampft und dann erst ausgeäthert wurde, um schwerlösliche Xylyloxaminsäure möglichst mit Äther extrahieren zu können. Die Basen wurden mit Eisessig übergossen, wobei sich alsbald einige lange Nadeln ausschieden, die auf weiteren Zusatz von Eisessig nicht mehr in Lösung gingen (Blindprobe mit Anilin). Es läßt dies auf die Anwesenheit von  $\alpha$ -*m*-Xylydin schließen (Limpach<sup>1</sup>).

Die Rohsäuren wurden in heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht, filtriert und erkalten gelassen. Es krystallisierte eine Substanz in glänzenden Nadeln aus. Sie wurde am Saugfilter gesammelt, getrocknet und schmolz dann unter Zersetzung bei 115° (die  $\alpha$ -*m*-Xylyloxaminsäure schmilzt nach J. Mauthner und W. Suida<sup>2</sup> bei 128 bis 129°).

Die  $\alpha$ -*m*-Xylyloxaminsäure ist schwerer in Wasser löslich als die Oxanilsäure. Die Krystallisation müßte also den Hauptteil dieser Säure enthalten und eine Analyse der Silbersalze dieser abgeschiedenen Säuren müßte ein entsprechend tieferes Resultat liefern als bei der ersten Verseifung, wo die gesamten Säuren in die Silbersalze übergeführt worden waren, falls  $\alpha$ -*m*-Xylyloxaminsäure überhaupt in wesentlicher Menge vorhanden sein sollte.

So wurden die abgeschiedenen Säuren in bekannter Art in die Silbersalze übergeführt.

0·1686 g gaben 0·0625 g Ag.

Ber. für Xylyloxaminsäure 35·97% Ag; ber. für Oxanilsäure 39·68% Ag;  
gef. 37·10% Ag.

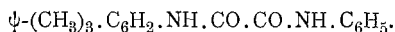
Die Voraussetzung war also richtig und es läßt sich schließen, daß beim  $\alpha$ -*m*-Xylylphenyloxamid, ebenso wie bei der *p*-Verbindung die Spaltung gemäß der Reaktion I und II (siehe allgemeiner Teil) verläuft, eine deutliche Differenzierung also auch durch den Eintritt einer zweiten Methylgruppe in

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 20, 871.

<sup>2</sup> L. c.

den einen Kern nicht stattfindet. Die Reaktion III und IV tritt auch hier in den Hintergrund.

### Darstellung von $\psi$ -Cumylphenyloxamid



Als Ausgangsmaterial diente technisches krystallisiertes Cumidin, das über das salzsaure Salz gereinigt wurde und den richtigen Schmelzpunkt von  $63^\circ$  zeigte. 10 g Oxanilsäureester und 7.5 g (7 g ber.) Cumidin wurden offen im Kölbchen und Paraffinbad erhitzt. Schon bei  $120^\circ$  (Bad) tritt lebhaft Gasentwicklung ein. Später wurde bis auf  $170^\circ$  (Bad) gesteigert, im ganzen 3 Stunden erhitzt. Der erkaltete Schmelzkuchen, der hier ziemlich weich und fettig ist, wurde zerkleinert und die Substanz dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Sie zeigt dann den konstanten Schmelzpunkt  $202$  bis  $203^\circ$ ; einmal aus Alkohol und dann einmal aus Aceton umkrystallisiert, zeigt sie den Schmelzpunkt  $215$  bis  $217^\circ$ , der aber durch neuerliches Umkrystallisieren aus Alkohol wieder auf  $203^\circ$  (scharf) sinkt und sich weiterhin nicht mehr ändert. Die Verbindung besteht aus feinen, farblosen, glänzenden Nadeln und zeigt die Tafel'sche Reaktion in tief karminroter Farbe.

0.1425 g gaben 0.3764 g  $\text{CO}_2$ , 0.0790 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.3075 g gaben  $25.6 \text{ cm}^3$  N ( $11^\circ$ , 757 mm).

Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$  C 72.30, H 6.43, N 9.94%; gef. C 72.04, H 6.20, N 9.97%.

### Verseifung von $\psi$ -Cumylphenyloxamid.

2 g einmal aus Alkohol umkrystallisierter Substanz und  $22 \text{ cm}^3$  alkoholischer Kalilauge ( $20.9 \text{ cm}^3$  ber.) wurden mit  $25 \text{ cm}^3$  Alkohol  $2\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit  $3 \text{ cm}^3$  Salzsäure (etwas mehr als die berechnete Menge Kali war also verbraucht worden) zurücktitriert. Es wurde zweimal aus alkalischer und zweimal aus saurer Lösung ausgeäthert und auf übliche Weise Rohsäuren und Basen gewonnen. Der Basenanteil enthielt noch Unverseiftes, wurde daher, wie früher beschrieben, über die salzsauren Salze

gereinigt. Es zeigt dies schon, daß die Reaktion III oder IV in bemerkbarer Menge vor sich gegangen sei, da trotz dem völligen Verbrauch der berechneten Kalimenge noch unverseifte Substanz vorhanden war. Das Basenöl zeigt intensive Anilinreaktion, gibt aber mit einem Tropfen Salpetersäure und einigen Kubikzentimetern Wasser ein schwerlösliches Nitrat, was ja charakteristisch für das  $\psi$ -Cumidin ist.

Die Rohsäuren sind relativ schwer in heißem Wasser löslich, was allein schon für die Anwesenheit von  $\psi$ -Cumyloxaminsäure spricht. Ihre heiße klare Lösung wurde in einem Meßzylinder auf 100  $cm^3$  mit heißem Wasser verdünnt und in zwei gleiche Hälften geteilt. Die eine Hälfte wurde in üblicher Weise in die Silbersalze übergeführt, wobei sich dieselbe Erscheinung wiederholte wie bei den Silbersalzen der Spaltsäuren vom *p*-Xylylphenyloxamid. (Die Cumyloxaminsäure gibt nach J. Mauthner und W. Suida<sup>1</sup> mit Silbernitrat ein saures Silbersalz.) Die im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Silbersalze gaben folgende Silberzahl:

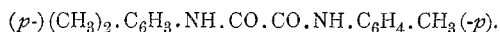
0·1683 g gaben 0·0484 g Ag.

Ber. für  $\psi$ -Cumyloxaminsäure (saures Salz) 20·70% Ag; ber. für Oxanilsäure 39·68% Ag; gef. 28·80% Ag.

Die zweite Hälfte der Säuren wurde mit konzentrierter wässriger Natronlauge durch kurzes Kochen gespalten, die Lösung ausgeäthert und im Ätherrückstand mit Chlorkalklösung Anilin nachgewiesen.

Es ist also auch Oxanilsäure vorhanden und die Spaltung beim  $\psi$ -Cumylphenyloxamid verläuft so wie bei den früheren Verbindungen nach beiden Seiten (Reaktion I und II).

### Darstellung von *p*-Xylyl-*p*-Tolyloxamid



Hierzu war die Herstellung von *p*-Tolyloxaminsäureester nötig. Ich gewann ihn analog wie den Oxanilsäureester durch Kochen von *p*-Toluidin mit Oxaläther, Auslaugen der Reaktions-

<sup>1</sup> L. c.

masse mit verdünntem Alkohol, aus dem Alkohol durch Fällen mit Wasser. Das Produkt wurde einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, die so erhaltene fast farblose, aus langen, feinen Nadeln bestehende Substanz gleich weiter zur Synthese verwendet.

12 g *p*-Tolyloxaminsäureester wurden dann mit 7 g frisch destilliertem *p*-Xylidin im Kölbchen unter Verwendung eines Steigrohres im Paraffinbad erhitzt; bei 110° (Bad) trat lebhafte Reaktion ein unter heftigem Stoßen, worauf vorsichtig auf 150° gesteigert wurde, bis die ganze Masse erstarrte (3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden). Das Rohprodukt wurde mit warmem Äther vom größten Teile der färbenden Verunreinigungen befreit, dann einmal aus Eisessig, weiters aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert. Ein kleiner Teil wurde schließlich bloß aus Alkohol umkrystallisiert und so klumpige Aggregate von winzigen Nadelchen (weiß und glanzlos) vom scharfen Schmelzpunkt 168° erhalten.

Die Substanz ist leicht löslich in kochendem Eisessig und heißem Benzol, sehr schwer löslich in heißem Alkohol. Die Ausbeute war eine ziemlich schlechte.

Mit Schwefelsäure und Bichromat entsteht eine tief blutrote Färbung, die sofort in Braun umschlägt.

0·1634 g gaben 0·4340 g CO<sub>2</sub>, 0·0900 g H<sub>2</sub>O.

0·2022 g gaben 17·4 cm<sup>3</sup> N (14°, 746 mm).

Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> C 72·30, H 6·43, N 9·93<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; gef. C 72·44, H 6·55, N 10·05<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

### Verseifung von *p*-Xylyl-*p*-tolyloxamid.

2 g einmal aus Eisessig umkrystallisierter Substanz wurden mit 21 cm<sup>3</sup> (20·9 cm<sup>3</sup> ber.) alkoholischer Kalilauge und 25 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit 13 cm<sup>3</sup> Salzsäure zurücktitriert, nach dem Verdünnen mit Wasser zweimal aus alkalischer und zweimal aus saurer Lösung ausgeäthert.

Die Basen, die über das salzsaure Salz gereinigt worden waren, erstarrten auch nach eintägigem Stehen nicht, sowie aber zufällig der Stöpsel der Paratoluidinflasche geöffnet wurde, trat momentanes Erstarren ein (*p*-Toluidin). Die Probe auf

*p*-Chlorchinonimidpapier ließ aber deutlich auch *p*-Xylidin erkennen (Blindprobe).

Die Säuren wurden in gewohnter Weise in die Silbersalze übergeführt, diese getrocknet und analysiert.

0·1756 *g* gaben 0·0491 *g* Ag.

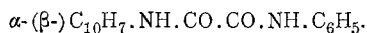
Ber. für Xylyloxaminsäure (saures Salz) 21·88<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Ag; ber. für Tolyloxaminsäure 37·74<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Ag; gef. 28·00<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Ag.

Es mußte also auch hier ein saures Silbersalz der *p*-Xylyloxaminsäure vorliegen, wie ich bei der Spaltung des *p*-Xylyloxamid die Vermutung ausgesprochen habe.

Die Mutterlaugen der Silbersalze wurden durch Kochen mit konzentrierter Natronlauge gespalten und nach dem Ausäthern eine ölige Base erhalten, die bei Impfung mit *p*-Toluidin nicht erstarrte, aber deutlich die *p*-Xylidinreaktion auf *p*-Chlorchinonimidpapier zeigte.

Diese Befunde zeigen vereint auch bei dieser Verbindung das gleiche Verhalten an wie bei den früher beschriebenen.

### Darstellung von $\alpha$ -( $\beta$ -)Naphthylphenyloxamid



$\alpha$ -Verbindung. 10 *g* Oxanilsäureester wurden mit 8 *g* (7·41 *g* ber.) auf dem Wege über das salzsaure Salz gereinigtem  $\alpha$ -Naphthylamin bis 200° (Bad) im Paraffinbad erhitzt, bis nach einigen Stunden die Gasentwicklung aufhörte. Die Schmelze wurde mit kalter verdünnt wässrigalkoholischer Salzsäure gut durchgeknetet, dann mit kaltem Alkohol gewaschen und dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung krystallisiert aus Aceton in kurzen prismatischen Stäbchen, aus Alkohol in langen, fast farblosen, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 191 bis 192°.

Mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen Bichromat gibt die Verbindung eine tiefbraune Färbung.

0·2147 *g* gaben 0·5855 *g* CO<sub>2</sub>, 0·0935 *g* H<sub>2</sub>O.

0·2245 *g* gaben 18·6 *cm*<sup>3</sup> N (11°, 750 *mm*).

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> C 74·45, H 4·87, N 9·66<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; gef. C 74·37, H 4·87, N 9·83<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

$\beta$ -Verbindung. 8 g Oxanilsäureester wurden im Kölbchen mit 6.4 g (5.93 g ber.) krystallisiertem  $\beta$ -Naphthylamin im Paraffinbade 3 Stunden erhitzt; die Reaktion ist sehr träge, jedoch beginnt die Masse bald zu erstarren. Badtemperatur 190°. Die erkaltete Masse wurde in einer Reibschale mit verdünnter Salzsäure gut verrieben, dann mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die trockene Substanz ließ sich leicht pulverisieren, wurde aus siedendem Benzol umkrystallisiert und so 6.5 g eines hellfleischfarbigen Pulvers erhalten. Nach neuerlichem Umkrystallisieren aus Benzol stellt sie ein fast farbloses, mikrokrystallinisches Pulver dar vom Schmelzpunkt 227° bis 228°. Das  $\beta$ -Naphthylphenyloxamid ist sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und gibt die Tafel'sche Reaktion in violettbrauner Farbe.

0.1398 g gaben 0.3818 g CO<sub>2</sub>, 0.0608 g H<sub>2</sub>O.

0.2801 g gaben 22.5 cm<sup>3</sup> N (11°, 765 mm).

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> C 74.45, H 4.87, N 9.66%; gef. C 74.49, H 4.87, N 9.72%.

### Verseifung von $\alpha$ -( $\beta$ -)Naphthylphenyloxamid.

$\alpha$ -Naphthylphenyloxamid. 3 g einmal aus Alkohol umkrystallisierter Substanz wurden mit 30.5 cm<sup>3</sup> alkoholischer Kalilauge und 25 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit 12 cm<sup>3</sup> Salzsäure zurücktitriert, nach dem Verdünnen zweimal aus alkalischer, dann zweimal aus saurer Lösung ausgeäthert.

Die Basen wurden über das salzsaure Salz gereinigt und zeigten sowohl starke Anilinreaktion als mit Salzsäure und Eisenchlorid  $\alpha$ -Naphthylamin (tiefblaue Färbung) an (auch schon am Geruch erkennbar). Auch läßt sich leicht durch Diazotierung und Kuppelung mit *R*-Salz  $\alpha$ -Naphthylamin nachweisen (Anilin gibt einen feuerroten Farbstoff,  $\alpha$ -Naphthylamin einen dunkelkirschten).

Die Säuren wurden in die Silbersalze übergeführt, diese über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.2135 g gaben 0.0795 g Ag.

Ber. für Naphthylloxaminsäure 33.51% Ag; ber. für Oxanilsäure 39.68% Ag; gef. 37.25% Ag.

Die Silbersalzmutterlaugen wurden durch kurzes Kochen mit konzentrierter Natronlauge gespalten und nach dem Ausäthern die Spaltbasen als ein Gemisch von Anilin (Chlorkalkreaktion) und  $\alpha$ -Naphthylamin (*R*-Salzreaktion) identifiziert.

Das  $\alpha$ -Naphthylphenyloxamid verhält sich also bei der Spaltung wie die rein aromatischen unsymmetrischen Oxamide, indem die Verseifung gemäß der Reaktion I und II zugleich verläuft.

$\beta$ -Naphthylphenyloxamid. 2 g einmal aus Benzol umkrystallisierter Substanz wurden mit 21  $cm^3$  alkoholischer Kalilauge und 25  $cm^3$  Alkohol  $2\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit 4  $cm^3$  Salzsäure zurücktitriert, nach dem Verdünnen zweimal aus alkalischer und zweimal aus saurer Lösung ausgeäthert.

Die Base (krystallisiert) enthält keine Spur Anilin und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle den Schmelzpunkt  $111^\circ$  ( $\beta$ -Naphthylamin).

Die Säure wurde in gewohnter Weise in das Silbersalz übergeführt und dieses getrocknet ( $105^\circ$ ).

0·2095 g gaben 0·0824 g Ag.

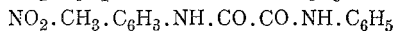
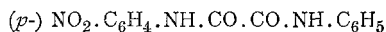
0·1729 g gaben 0·0680 g Ag.

Ber. für Oxanilsäure 39·68 % Ag; gef. 39·35, 39·39 % Ag.

Abweichend von allen bisher beschriebenen Verbindungen geht die Spaltung beim  $\beta$ -Naphthylphenyloxamid glatt nach einer Seite vor sich.

Neuerdings zeigt  $\alpha$ -Naphthylamin seine nahe Verwandtschaft zu den Anilinhomologen, während  $\beta$ -Naphthylamin auch hier sich deutlich verschieden abhebt.

### Darstellung von *p*-Nitrophenylphenyloxamid und *o*-Nitro-*p*-tolylphenyloxamid



*p*-Nitrophenylphenyloxamid. 10 g Oxanilsäureester und 8 g (7·15 g ber.) technisches gemahlenes *p*-Nitranilin reagierten erst bei  $200^\circ$  (Bad), bei  $230^\circ$  trat nach zirka 2 Stunden Erstarren ein.

15 g Oxanilsäureester und 11 g (10·72 g ber.) reines krystallisiertes *p*-Nitranilin reagierten schon stürmisch bei 180°; es wurde schließlich bis 230° gesteigert, bei welcher Temperatur nach zirka 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden völliges Erstarren eintrat. Die stark verfärbte Masse wurde zunächst mit wenig Essigäther ausgekocht und nach dem Erkalten filtriert, durch welche Operation der Körper als ein hellgraubraunes Pulver (13 g) erhalten wurde.

Er ist schwer löslich in Alkohol, leichter in kochendem Essigäther, heißem Eisessig, krystallisiert aus Essigäther in unregelmäßigen hellgrauen Nadeln, aus Eisessig in gut ausgebildeten Nadeln und schmilzt nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 251 bis 252° (aus Essigäther).

Das *p*-Nitrophenylphenyloxamid<sup>1</sup> zeigt die Tafel'sche Reaktion in braunvioletter Farbe.

0·1760 g gaben 0·3810 g CO<sub>2</sub>, 0·0617 g H<sub>2</sub>O.

0·2349 g gaben 29·3 cm<sup>3</sup> N (15·5°, 754 mm).

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> C 58·92, H 3·89, N 14·75%; gef. C 59·04, H 3·92, N 14·65%.

*o*-Nitro-*p*-tolylphenyloxamid. 10 g Oxanilsäureester und 8 g (7·88 g ber.) rotes krystallisiertes 3-Nitro-4-toluidin reagierten schon bei 120° heftig im Paraffinbade. Es wurde bis auf 200° (Bad) gesteigert und so erhalten, bis die Gasentwicklung aufhörte. Die tiefdunkelrote Schmelze wurde zunächst mit wenig Äther ausgekocht und so nach Möglichkeit entfärbt. Der Äther hinterließ nach dem Verdunsten eine nicht unerhebliche Menge der unveränderten Komponenten. Die Verbindung läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren und besteht aus goldglänzenden, prächtig ausgebildeten Blättchen (vieille d'or). Sie zeigt schon nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstanten Schmelzpunkt von 188 bis 190°, ist leicht löslich in heißem Essigäther, Eisessig, schwerer in Alkohol und Äther und gibt die Tafel'sche Reaktion in tiefkarminroter Farbe.

<sup>1</sup> Die analoge *m*-Verbindung wurde von R. H. Pickard, C. Allen, W. Bowdler und W. Carter (l. c.) auf anderem Wege gewonnen.



0·1699 g gaben 0·3760 g CO<sub>2</sub>, 0·0680 g H<sub>2</sub>O.

0·2010 g gaben 24·0 cm<sup>3</sup> N (16°, 752 mm).

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> C 60·17, H 4·38, N 14·05<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; gef. C 60·35, H 4·48, N 13·96<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

### Verseifung der Nitrokörper.

*p*-Nitrophenylphenyloxamid. 2 g einmal aus Essigäther umkrystallisierter Substanz wurden mit 21 cm<sup>3</sup> (20·6 cm<sup>3</sup> ber.) alkoholischer Kalilauge und 25 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Freies Alkali war nicht mehr nachzuweisen. Beim Versetzen mit Alkali und Ausäthern schied sich ein voluminöser Niederschlag ab, der, gesammelt und geprüft, sich als in reinem Wasser löslich zeigte, welcher Lösung man neuerdings Base und Säure durch Äther entziehen konnte; es dürfte dies wohl ein Nitranilinsalz der Oxanilsäure gewesen sein. Aus der Hauptmenge wurde durch zweimaliges Ausäthern aus alkalischer Lösung eine feste krystallinische Base gewonnen, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 147° zeigte, sich also als *p*-Nitranilin erwies. Anilin konnte nirgends nachgewiesen werden.

Durch zweimaliges Ausschütteln aus saurer Lösung wurde eine farblose Säure erhalten, die nach dem üblichen Reinigen in das Silbersalz übergeführt wurde und sich nach der Analyse als Oxanilsäure erwies.

0·2089 g gaben 0·0829 g Ag.

Ber. für Oxanilsäure 39·68<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Ag; gef. 39·75<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Ag.

Ein gleiches Resultat zeigte auch die Verseifung von *o*-Nitro-*p*-totylphenyloxamid. 2 g aus Alkohol umkrystallisierter Substanz, mit 20 cm<sup>3</sup> (19·84 cm<sup>3</sup> ber.) alkoholischer Kalilauge und 25 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, zeigten auch kein freies Alkali mehr.

Die auf übliche Weise gewonnene Base war anilinfrei und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 116° (3-Nitro-4-toluidin).<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Der Schmelzpunkt dieser Verbindung wird von Beilstein, Kuhlberg, Lieb. Ann., 155, 23, mit 114°, von Schraube, Romig, Ber. der Deutschen chem. Ges., 26, 579, mit 116 bis 117° angegeben.

Die Säure ließ sich durch Reinigung und Überführung in ihr Silbersalz als Oxanilsäure identifizieren.

0·2493 g gaben 0·0980 g Ag.

Ber. für Oxanilsäure 39·68% Ag; gef. 39·35% Ag.

In diesen beiden Fällen geht die Spaltung nur gemäß der Reaktion I (allgemeiner Teil) vor sich; die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist gegenüber der der anderen Reaktionen eine so große, daß alles Alkali hierfür verbraucht wird, zumal sich in der Verseifungsflüssigkeit keine Spur von Oxalsäure finden ließ, also auch die Reaktion III praktisch als nicht vor sich gegangen angesehen werden kann.

#### Nitrierung von *p*-Tolylphenyloxamid.

Der Versuch, eine Nitrierung durch Lösen von *p*-Tolylphenyloxamid in heißem Eisessig und Zufügen der berechneten Menge rauchender Salpetersäure herbeizuführen, ergab kein positives Resultat; ich konnte stets nur unverändertes Ausgangsmaterial wiederfinden.

Ich ging nun auf dieselbe Weise vor, wie W. G. Mixter und F. O. Walther<sup>1</sup> aus Oxanilid das *p*-Dinitrooxanilid hergestellt hatten, indem ich 2 g reinen *p*-Tolylphenyloxamids in 50 cm<sup>3</sup> Salpetersäure ( $D = 1·4$ ) eintrug und unter gutem Schütteln eine Viertelstunde am Wasserbad erwärmte. Unter lebhafter Entwicklung roter Dämpfe erstarrte die ganze Masse zu einem voluminösen hellgelben Brei, der in kaltes Wasser eingegossen, durchgerührt, abgesaugt und mit Wasser wiederholt gewaschen wurde (lufttrocken 2·9 g).

Schon die Löslichkeitsverhältnisse des Produktes zeigten das Vorhandensein zweier verschieden löslicher Substanzen an.

In gleicher Weise wurden 15 g *p*-Tolylphenyloxamid nitriert (Ausbeute 17 g bei 105° getrockneter Substanz).

8 g des getrockneten Rohproduktes wurden dreimal mit je 300 cm<sup>3</sup> Essigäther ausgekocht. Aus den Auszügen schied sich beim Erkalten eine Substanz in hellgelben Flocken ab. Gesammelt und getrocknet zeigte sie ganz unscharfe Schmelz-

<sup>1</sup> L. c.

punkte zwischen 250 bis 270°; sie scheint ein Gemisch zu sein und wurde vorläufig nicht weiter untersucht. Die klaren, stark gelb gefärbten Essigätherlösungen wurden durch Einengen wiederholt zur Krystallisation gebracht, die erste Krystallausscheidung beiseite gegeben, die späteren vereint gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Diese letztere Verbindung, die sich durch die Analyse als Mononitro-*p*-Tolylphenyloxamid erwies, krystallisiert aus Alkohol in zitronengelben, schön ausgebildeten, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 182 bis 183°, aus Essigäther in ähnlichen, jedoch abgerundeten und länger gestreckten Formen; sie löst sich leicht in Chloroform, Benzol, schwerer in Essigäther und Alkohol und zeigt die Tafel'sche Reaktion mit tiefkarminroter Farbe.

0·1718 g gaben 0·3805 g CO<sub>2</sub>, 0·0685 g H<sub>2</sub>O.

0·1656 g gaben 20·3 cm<sup>3</sup> N (16·5°, 749 mm).

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> C 60·17, H 4·38, N 14·05%; gef. C 60·40, H 4·46, N 14·25%.

Der beim Auskochen mit Essigäther hinterbliebene unlösliche Rückstand wurde aus siedendem Chloroform umkrystallisiert und so eine Substanz in langen feinen Nadeln von Farbe und Glanz des Pyrits erhalten. Die Verbindung ist bei 280° noch nicht geschmolzen, ist fast unlöslich in kochendem Alkohol, kochendem Essigäther; in Gegenwart des Mononitrokörpers aber geht sie in beträchtlicher Menge in die Essigätherlösung. Nach der Analyse erweist sie sich als ein Dinitro-*p*-tolylphenyloxamid.

0·1391 g gaben 0·2662 g CO<sub>2</sub>, 0·0479 g H<sub>2</sub>O.

0·2125 g gaben 29·5 cm<sup>3</sup> N (16·5°, 752 mm).

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> C 52·30, H 3·52, N 16·29%; gef. C 52·20, H 3·85, N 16·20%.

Bezeichnend für diesen Körper ist, daß er keine Tafel'sche Reaktion gibt. Es ist also schon daraus zu schließen, daß in beiden Kernen die *p*-Stellung besetzt sei.

#### ·Verseifung und Konstitutionsermittlung der beiden Nietrie- rungsprodukte.

Mononitrokörper. 2 g aus den Essigätherauszügen gewonnener Substanz wurden mit 20 cm<sup>3</sup> (19·5 cm<sup>3</sup> ber.)

alkoholischer Kalilauge und 25  $cm^3$  Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht (kein freies Alkali mehr), dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, durch Einengen der Alkohol verjagt und zweimal aus alkalischer, zweimal aus saurer Lösung ausgeäthert.

Die Base, orangerot, fest, anilinfrei, zeigt, aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 114° und ist daher und auch dem Aussehen nach 3-Nitro-4-toluidin.

Die Säure wurde in üblicher Weise in das Silbersalz übergeführt und ist nach dem Analysenergebnis Oxanilsäure.

0·1373 g gaben 0·0538 g Ag.

0·1326 g gaben 0·0521 g Ag.

Ber. für Oxanilsäure 39·68% Ag; gef. 39·30, 39·50% Ag (ber. für Tolyloxaminsäure 37·74% Ag).

Es ist also kein Zweifel, daß hier ein *o*-Nitro-*p*-tolylphenyloxamid  $(NO_2) \cdot (CH_3) \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  ( $NO_2 : CH_3 : NH = 1 : 3 : 6$ ) vorliegt und daß der Körper trotz abweichendem Schmelzpunkt (182 bis 183°) mit dem aus Oxanilester und 3-Nitro-4-toluidin gewonnenen Produkte (Schmelzpunkt 188 bis 190°) identisch sei. Die Differenz in der Farbe (zitronengelb, vieille d'or) und im Schmelzpunkt läßt es als wahrscheinlich hinstellen, daß beim einen oder anderen eine Spur einer Verunreinigung (vielleicht eines Isomeren) hartnäckig anhaftet und so den geringen, doch merkbaren Unterschied in Farbe und Schmelzpunkt verursacht.

Reaktion, Krystalgehalt, Löslichkeitsverhältnisse und Verhalten bei der Spaltung stimmen vollständig überein.

Dinitrokörper. 2 g des beim Auskochen mit Essigäther zurückbleibenden Rückstandes wurden mit 17·2  $cm^3$  (17·1  $cm^3$  ber.) alkoholischer Kalilauge und 25  $cm^3$  Alkohol 4 Stunden (da Lösung nur sehr langsam eintrat) am Rückflußkühler gekocht.

Nach dieser Zeit war kein freies Alkali mehr nachzuweisen, trotzdem ein großer Teil unangegriffener, ungelöster Substanz als Bodensatz zurückblieb. Es wurde zunächst aus alkalischer, dann aus saurer Lösung wiederholt ausgeäthert. Der Ätherauszug aus der sauren Lösung hinterließ beim Verdunsten des

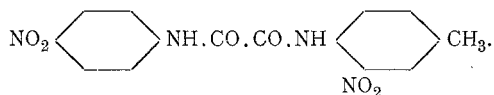
Äthers nur einen unfaßbaren, aus wenigen gelblichen Flocken bestehenden Rückstand, der, mit heißem Wasser gelöst, mit Silbernitrat einen geringen, flockigen, gelben Niederschlag gab, also wahrscheinlich eine Spur einer Nitroaryloxaminsäure darstellte.

Die Basen, orangegelb, fest, anilinfrei, gaben beim Umkrystallisieren einer Probe aus Wasser eine Ausscheidung von orangeroten Blättchen und gelben Nadeln. Hier lag also ein Gemisch vor. Zur Trennung wurde die gesamte Menge in heißem Wasser aufgenommen und im Dampfstrom destilliert. Die Flüssigkeit wurde allmählich lichter und in der Vorlage und im Kühler schieden sich reichlich orangerote Blättchen ab. Nach 2 Stunden führte der Wasserdampf nichts mehr mit sich. Die Substanz in der Vorlage wurde gesammelt und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt  $116^{\circ}$  (3-Nitro-4-toluidin).

Die im Destillierkölbchen zurückgebliebene hellgelbe Flüssigkeit wurde bis zur Krystallisation eingengt; die abgeschiedenen gelben Nadeln, zweimal aus Wasser umkrystallisiert, zeigten den Schmelzpunkt  $146$  bis  $147^{\circ}$ . Von den hier in Betracht kommenden drei Nitranilinen und zwei Nitrotoluidinen ist *p*-Nitranilin die einzige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Verbindung; es ist also kein Zweifel, daß hier *p*-Nitranilin vorliegt.

Die Verseifungsflüssigkeit gibt mit Chlorcalciumlösung und Ammoniak sofort eine starke (in Essigsäure unlösliche) Fällung von oxalsaurem Kalk.

Aus diesen Befunden folgt für den Dinitrokörper die Konstitution:



Tatsächlich sind beide *p*-Stellungen besetzt, was das Ausbleiben der Farbreaktion mit Schwefelsäure-Bichromat erklärt.

Hier erscheint die Verseifungsreaktion III oder IV mit so bedeutender Reaktionsgeschwindigkeit, daß entstandene Aryloxaminsäure von der Reaktion I oder II sofort weiter gespalten

wird, weshalb mit der berechneten Menge Kali nur die Hälfte des Diaryloxamids verseift werden kann.

### Jodierung von *p*-Tolylphenyloxamid.

Das Verfahren, wie es J. O. Dyer und W. E. Mixer<sup>1</sup> für die Jodierung des Oxanilids angegeben hatten, mußte sich wohl auch hier anwenden lassen.

2 g *p*-Tolylphenyloxamids wurden in 60 cm<sup>3</sup> kochendem Eisessig gelöst, dann 2·5 g Jod und 5 cm<sup>3</sup> Salpetersäure ( $D = 1·4$ ) zugefügt, worauf sich sofort ein starker, gefärbter Niederschlag ausschied, der nach dem Erkalten abgesaugt, zuerst mit kaltem Eisessig, dann mit Alkohol gewaschen wurde: schwachgelbe, amorphe Masse. Aus den Mutterlaugen konnte durch Verdünnen mit Wasser noch ein kleiner Teil der Verbindung gewonnen werden. Gesamte Ausbeute 3 g.

Ein zweites Mal wurden aus 6 g *p*-Tolylphenyloxamid, 6·5 g Jod und 15 cm<sup>3</sup> Salpetersäure 8 g Jodierungsprodukt gewonnen.

Die Substanz ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, am leichtesten löst sie sich in siedendem Anilin, woraus sie sich umkrystallisieren läßt und nach dem Waschen mit Äther, verdünnter Salzsäure, schließlich mit Alkohol vollkommen farblose, mikroskopische Schüppchen darstellt, die bei 280° noch nicht schmelzen.

0·2424 g gaben 0·1529 g AgJ.

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J J 33·40%; ber. für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub> J 50·17%; gef. J 34·09%.

Es ist also nur ein Atom Jod eingetreten. Daß die Verbindung auch keine Tafel'sche Reaktion zeigt, stellt es im Verein mit der Tatsache, daß auch die Jodierung von *p*-Toluidin auf dem gewöhnlichen Wege nicht gelingt, als wahrscheinlich hin, daß das Jod in den Anilinkern, und zwar in die *p*-Stellung getreten ist.

<sup>1</sup> L. c.

### Verseifung und Konstitutionsermittlung des Jodierungsproduktes.

2·3 g des Rohproduktes wurden mit einer ungenügenden Menge, 13·5  $cm^3$ , alkoholischer Kalilauge und 25  $cm^3$  Alkohol 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit konnte noch entsprechend 5  $cm^3$  Salzsäure freies Alkali nachgewiesen werden. In üblicher Weise wurde Base und Säure gewonnen, wobei sich dieselbe Erscheinung beim Ausäthern zeigte wie bei der Verseifung des *p*-Nitrophenylphenyloxamids (voluminöse Ausscheidung, die mit reinem Wasser größtenteils in Lösung geht).

Die Base, bestehend aus etwas verfärbten Nadeln, ist anilinfrei und wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert und mit Platinchloridlösung versetzt, worauf sich alsbald dunkelgoldglänzende Schüppchen eines Doppelsalzes abzuscheiden begannen. Nach 12 Stunden wurde das Doppelsalz gesammelt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, über Ätzkalk und Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und analysiert.

0·1523 g gaben 0·0346 g Pt.

Ber. für  $(C_6H_4 \cdot J \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$  23·00% Pt; gef. 22·72% Pt.

Die Base gibt, diazotiert mit *R*-Salz, einen sehr dunkelroten Farbstoff (während *p*-Toluidin und Anilin einen feuerroten liefern).

In der Verseifungsflüssigkeit läßt sich in geringer Menge Oxalsäure, nicht so aber bei der aus dem Äther gewonnenen Säure nachweisen.

Die ausgeätherte Säure läßt sich durch Überführung in das Silbersalz, dessen Analyse und Spaltung als *p*-Tolyloxaminsäure erkennen.

0·1305 g gaben 0·0495 g Ag.

Ber. für *p*-Tolyloxaminsäure 37·74% Ag; gef. 37·90% Ag.

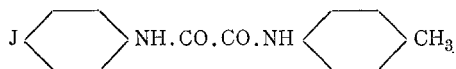
Das Silbersalz wurde durch Kochen mit konzentrierter Natronlauge gespalten. Mit Äther ließ sich eine Base entziehen, die nach kurzer Zeit vollständig zu weißen Schüppchen erstarrte und halogenfrei war (*p*-Toluidin).

Bei einem zweiten Spaltungsversuch mit 4 g Jod-*p*-tolylphenyloxamid,  $30 \cdot 2 \text{ cm}^3$  ( $30 \cdot 97 \text{ cm}^3$  ber.) alkoholischer Kalilauge und  $25 \text{ cm}^3$  Alkohol konnte nach dreistündigem Kochen noch entsprechend  $14 \text{ cm}^3$  Salzsäure freies Alkali nachgewiesen werden.

Base und Säure wurden auf dieselbe Art wie oben gewonnen.

Die Base wurde, da ein direktes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zu keinem guten Resultate führte, über das salzsaure Salz, das in schönen Blättern krystallisiert, gereinigt, dann noch zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Sie zeigte dann den scharfen Schmelzpunkt von  $62$  bis  $63^\circ$  und ist daher *p*-Jodanilin (*o*-Jodanilin schmilzt bei  $56 \cdot 5^\circ$ , die *m*-Verbindung bei  $25^\circ$ ). Die qualitativen Befunde an der Säure waren dieselben wie beim ersten Versuch.

Danach kommt der Verbindung die Konstitution eines *p*-Jodphenyl-*p*-tolylloxamids,



zu. Die nachgewiesene Oxalsäure stammt wahrscheinlich von primär entstandener *p*-Jodphenyloxaminsäure her. Das dabei notwendigerweise in geringer Menge entstandene *p*-Toluidin entzieht sich begreiflicherweise der Beobachtung.

Faßt man die Ergebnisse dieser Untersuchungen kurz zusammen, so läßt sich folgendes hervorheben:

1. Nach der gewählten Methode lassen sich unsymmetrische Diaryloxamide von beliebiger Zusammensetzung relativ leicht darstellen. Ihr Verhalten korrespondiert im allgemeinen ganz mit dem der entsprechenden symmetrischen Verbindungen.

2. Die von Tafel zuerst beobachtete Reaktion auf Säurearylamide läßt sich im vollen Umfange seiner ausgesprochenen Ansichten auch auf die unsymmetrischen Diaryloxamide anwenden.



3. Substitution führt, soviel sich aus den wenigen Versuchen schließen läßt, bei den unsymmetrischen Diaryloxamiden meist zu niedrigeren Derivaten als bei den um eine Methylgruppe ärmeren symmetrischen Verbindungen.

4. Die Spaltungsreaktion I (II) oder I und II (siehe allgemeinen Teil der Abhandlung) geht bei Anwendung von stark verdünnter alkoholischer Kalilauge unter den gegebenen Bedingungen bei den untersuchten, unsymmetrischen Diaryloxamiden stets vor sich; und zwar wird dort nur eine von beiden Reaktionen bevorzugt, wo der basische Charakter der einen  $\text{—NH—}$  Gruppe gegenüber dem der anderen durch den Rest  $\text{—R}$  so stark abgeschwächt wird, daß die Reaktion  $\text{—CO.NH—R+H}_2\text{O} \rightarrow \text{—COOH+NH}_2\text{—R}$  an dieser Stelle eine weitaus bedeutendere Geschwindigkeit erlangt als an der zweiten  $\text{—NH—}$  Gruppe, wodurch praktisch nur eine einseitige Spaltung des Diaryloxamids erfolgt. Es spalten derart einseitig:

$\beta$ -Naphthylphenyloxamid,  
*o*-Nitro-*p*-tolylphenyloxamid,  
*p*-Nitrophenylphenyloxamid,  
(*p*-Jodphenyl-*p*-tolylloxamid) (siehe auch im Punkt 5).

Es spalten beiderseitig:

*o*-(*m*-, *p*-)Tolylphenyloxamid,  
*p*-( $\alpha$ -*m*-)Xylylphenyloxamid,  
*p*-Xylyl-*p*-tolylloxamid,  
 $\psi$ -Cumylphenyloxamid,  
 $\alpha$ -Naphthylphenyloxamid.

Bei diesen letzten Verbindungen wird die Spaltungsintensität auf beiden Seiten gewiß eine verschiedene sein, jedoch fehlen bisher die Mittel, diesen Vorgang einwandfrei, quantitativ zu verfolgen.

5. Die Spaltungsreaktion III oder IV tritt nur dann mehr oder minder in den Vordergrund, wenn bei den primären Reaktionen I (II) Aryloxaminsäuren entstehen, an denen wieder die Geschwindigkeit der Reaktion  $\text{—CO.NH—}r\text{+H}_2\text{O} \rightarrow \text{—COOH+NH}_2\text{—}r$  (Verseifungsreaktion III [IV]) eine so bedeutende wird, daß sie mit der zugleich fortschreitenden Reaktion I (II)

oder I und II Schritt hält und daher die eine der beiden entstandenen Aryloxaminsäuren (beim *p*-Jodphenyl-*p*-tolyloxamid die *p*-Jodphenyloxaminsäure) oder beide (beim *p*-Nitrophenyl-*o*-nitro-*p*-tolyloxamid die *p*-Nitrophenyloxaminsäure und die *o*-Nitro-*p*-tolyloxaminsäure) sofort wieder vernichtet.

Bei diesem letztgenannten Diaryloxamid könnte die primäre Spaltung auch nur einseitig erfolgt sein. Da aber der Nitrophenyl- vom Nitrotolyrest sich nur durch die Methylgruppe unterscheidet, dürfte nach den Erfahrungen an den Tolyphenyloxamiden das nicht zur genügenden Differenzierung hinreichen, daß nur eine der primären Reaktionen stattfinden sollte. Immerhin wäre ja das Endresultat dasselbe.

Daß hier auch der mechanische Widerstand der schweren Löslichkeit mitspielt, läßt sich wohl vermuten, aber weder qualitativ noch quantitativ nachweisen.

---

Diese Untersuchungen nur nach einer Richtung hin zu vervollständigen, erübrigt die Darstellung solcher Verbindungen, in denen ein Kern durch den Besitz einer COOH-, OH-, SO<sub>3</sub>H-, NH<sub>2</sub>-Gruppe von dem anderen differenziert ist, welche Arbeit bereits im Gange ist.

---

Zum Schlusse sei mir gestattet, meinem väterlichen Freund und Lehrer, Herrn Prof. Dr. Wilhelm Suida, an dieser Stelle meinen wärmsten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und für die zahlreichen Ratschläge auszusprechen.

---