

Studien über unsymmetrische aromatische Derivate des Oxamids

(II. Mitteilung)

von

Hermann Suida jun.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1911.)

In Fortsetzung meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand berichte ich über weitere, neu hergestellte unsymmetrische Diaryloxamide und deren Verhalten bei der Verseifung in alkalischer Lösung. Die angeführten Verbindungen stellen Oxanilide dar, in denen einseitig die $-\text{COOH}$ -, $-\text{NH}_2$ -, $-\text{OH}$ -, $-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe eingeführt ist. Weiter habe ich ein α -Naphthylphenyloxamid erhalten, das in jedem Kerne durch eine Nitrogruppe beschwert ist. Eine Monosulfosäure des Oxanilids durch Synthese aus Oxanilester und einer Aminobenzolsulfosäure zu erhalten, gelang mir trotz vieler Versuche nicht. Die Herstellung der genannten Verbindungen erwies sich öfter als äußerst mühsam und die Ausbeuten waren durchwegs sehr unbefriedigend.

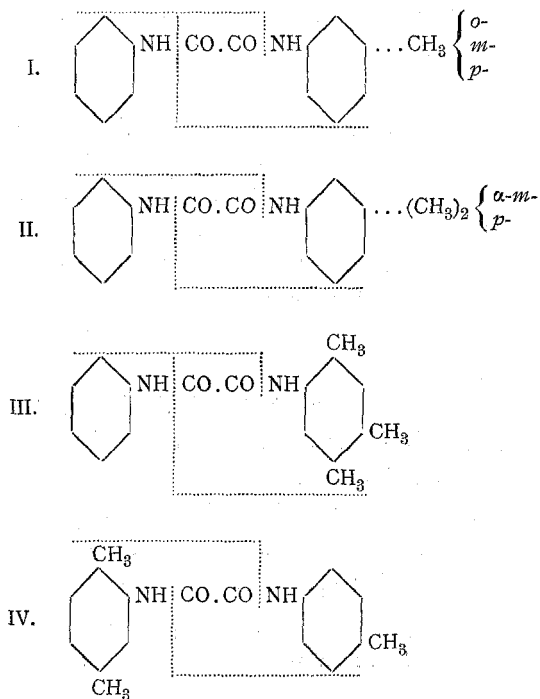
Die Kondensation $\text{Ar}-\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{ar}-\text{NH}_2 \rightarrow \text{Ar}-\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}-\text{ar}$ verläuft in dieser Richtung nur zum geringen Teil, sobald eine der Komponenten stark aktive Substituenten enthält. Dieses gleiche Resultat ergaben auch Kondensationen von Aminooxanilsäure mit substituierten Anilinen, über deren Ergebnis ich später berichten werde.

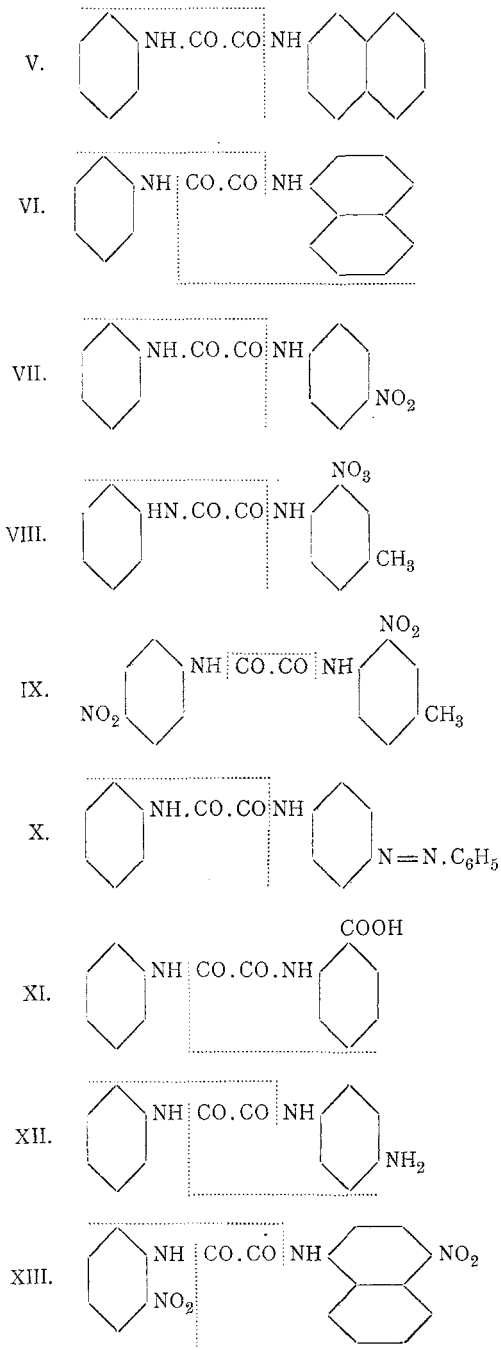
¹ Vergl. Chem. Zentr., 1910, 2, 881; Monatshefte für Chemie, 31, 583; Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. in Wien, math.-naturw. Kl., Bd. CXIX, Abt. IIb, April 1910.

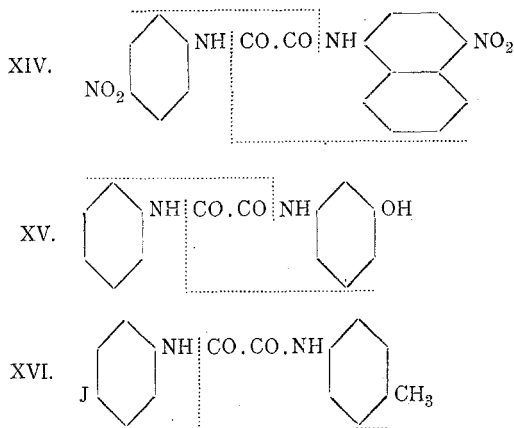
Die unerwünschten Nebenreaktionen werden in einzelnen Fällen zur Hauptreaktion. Dies ist bei der Reaktion zwischen *p*-Phenylendiamin und Oxanilester sowie besonders zwischen Aminophenol und Oxanilester der Fall. Über die Art der entstehenden Verbindungen verweise ich auf den experimentellen Teil.

Die aus den bisherigen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse bei der Spaltung lassen noch nicht, wie erwünscht, ein ganz klares Bild von dem Einflusse der Substituenten im Kerne erkennen; das hierzu nötige Material an unsymmetrischen Diaryloxamiden läßt sich eben keineswegs leicht verschaffen. Ferner sind die zu erwartenden Spaltsäuren teilweise noch nicht bekannt, teilweise sehr mangelhaft charakterisiert.

Ich lasse hier eine bildliche Zusammenstellung der gewonnenen Resultate bei der Spaltung folgen und verweise hinsichtlich der hier nicht beschriebenen Verbindungen auf die I. Mitteilung über diesen Gegenstand.







Die Deutung, daß die Art der Spaltung auf einer bloßen Gewichtswirkung beruhe, dürfte wohl kaum stichhaltig sein, zumal der Fall XI damit im Widerspruche steht. Vielmehr glaube ich, daß einzig die mehr positive oder negative Natur des einen Kernes ausschlaggebend ist. Daß bei der Oxanilid-*o*-carbonsäure (XI) nur Oxalylanthranilsäure abgespalten wird, kann durch die orthoständige Carboxylgruppe mitbewirkt werden; es steht also an, abzuwarten, ob eine herzustellende *p*-Säure das gleiche Spaltungsergebnis liefert.

Die paraständige Amidogruppe im *p*-Aminooxanilid (XII) ist nicht imstande, dem Kerne einen erheblich stärker positiven Charakter zu verleihen. Die negative Wirkung der OH-Gruppe im *m*-Oxyoxanilid (XV) wird offenbar durch die Phenolatbildung in der alkalischen Lösung vollständig aufgehoben, wodurch die Differenz zwischen den beiden Kernen verschwindet. Diese Verbindung sowie die Carbonsäure würden ihren Charakter erst bei der Verseifung mit einer Mineralsäure offen zeigen. Es erscheint also nötig, eine neue Versuchsreihe von Verseifungen durch saure Mittel aufzustellen.

Der Einfluß der Gruppe $-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ (Fall X) genügt, um dem Kerne einen deutlich negativen Charakter zu geben, ebenso wie nur einseitig eingetretenes NO_2 und J.

Bei den hier neu angeführten Verbindungen X bis XV wurde nirgends das Auftreten von Oxalsäure bei der Spaltung beobachtet. Dieses Ausbleiben einer sekundären Reaktion

(Zerfall einer primär entstandenen Oxaminsäure in die Komponenten) ist um so bezeichnender für die stufenweise vor sich gehende Verseifung (siehe I. Mitteilung), als einzelne der entstehenden Aryloxaminsäuren ganz ausnehmend labil sind und durch bloßes Erwärmen mit Wasser leicht zerlegt werden können.

Ich gestatte mir, auch an dieser Stelle meinem väterlichen Freunde Herrn Prof. Dr. F. Becke, der die Güte hat, mich in der Krystallmessungskunde zu unterrichten, sowie meinem lieben Vater Herrn Prof. Dr. W. Suida für das rege Interesse an meiner Arbeit den wärmsten Dank auszusprechen.

Experimenteller Teil.

1. Oxanilid-*o*-carbonsäure



Die analoge *m*-Verbindung sowie ihr Anilid wurde von Schiff¹ aus Oxalbenzamsäure (Oxalyl-*m*-aminobenzoensäure) durch Kochen mit überschüssigem Anilin erhalten und Aniloxalbenzamsäure genannt. Ich erhitzte Oxanilsäureester (5 g) mit reiner Anthranilsäure (3·8 g) im Paraffinbade 3 Stunden bei 140 bis 150°; die Alkoholabspaltung geht sehr träge vor sich, nach einigen Stunden erstarrt die Schmelze zu einem grauweißen Kuchen. Arbeitet man bei höherer Temperatur, so zersetzt sich die Anthranilsäure zum Teil in Kohlensäure und Anilin und das Reaktionsprodukt enthält dann außer der gesuchten Verbindung noch ihr Anilinsalz, ihr Anilid und Oxanilid. Das Rohprodukt ist leicht löslich in Natronlauge, schwerer in Ammoniak. Zur Gewinnung der freien Säure wurde die gepulverte Schmelze mit warmem, sehr verdünntem Ammoniakwasser wiederholt extrahiert. Beim Erkalten krystallisiert aus der alkalischen Lösung das Ammonsalz der Säure in schönen, seidenglänzenden Nadelchen aus, die abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurden. Aus den Filtraten fällt

¹ Lieb. Ann., 232, 135.

durch Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure die freie Oxanilid-*o*-carbonsäure in farblosen Flocken aus; aus sehr verdünntem Alkohol läßt sie sich schön krystallisiert erhalten (farblose glänzende Nadelchen). Verwendet man nicht vollständig reine Anthranilsäure, so ist es nötig, den ammoniakalischen Auszug mit Tierkohle zu entfärben. Das Ammonsalz wurde aus heißem, schwach ammoniakalischem Wasser umkrystallisiert; es ist durch seine außerordentliche Krystallisationsfähigkeit und relative Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser neben dem Kalisalz das am besten charakterisierende Salz der Säure. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 226 bis 227°.

Zur Analyse wurde die Säure zunächst im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, zur Krystallwasserbestimmung im Schranke auf 105° erwärmt.

0·1865 g Substanz gaben 0·4084 g CO₂, 0·0828 g H₂O.

0·4021 g Substanz verloren bei 105° 0·0198 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₁₂ O ₄ N ₂ ·H ₂ O
C	59·72	59·58
H	4·91	4·67
H ₂ O	4·92	5·96

Eine zweite Probe der Säure wurde bei 105 bis 110° getrocknet, dann analysiert. Zur einwandfreien Bestimmung des Krystallwassers wurde frisch umkrystallisierte Säure mehrere Tage an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet.

0·2028 g Substanz gaben 0·4688 g CO₂, 0·0775 g H₂O.

0·1798 g Substanz gaben bei 754 mm, 18°, 15 cm³ N₂.

0·4644 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 105° 0·0287 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₁₂ O ₄ N ₂	Berechnet für C ₁₅ H ₁₂ O ₄ N ₂ ·H ₂ O
C	63·05	63·36	—
H	4·28	4·26	—
N	9·56	9·86	—
H ₂ O	6·20	—	5·96

Hat die Säure ihr Krystallwasser abgegeben, so werden die Krystallnadeln opak und haften nicht mehr aneinander. In Alkohol ist die Säure sehr leicht löslich, noch leichter in Aceton, schwerer in Chloroform, Äther und Benzol.

Das Ammonsalz hat nach der Analyse die Formel $C_{15}H_{12}O_4N_2 \cdot C_{15}H_{11}O_4N_2 \cdot NH_4$, ist also ein saures Salz, das luftbeständig ist, leicht löslich in Alkohol und kochendem Wasser; es verliert beim Erhitzen im Röhrchen wenige Grade unter dem Schmelzpunkte unter Zusammenschrumpfen sein Ammoniak und schmilzt dann wie die Säure bei 226 bis 227°. Es ist möglich, daß das auskrystallisierende Salz neutral ist; dann müßte es schon beim Trocknen an der Luft ein Molekül Ammoniak verlieren. Immerhin ist es merkwürdig, daß das saure Salz, in Wasser gelöst, sich glatt mit $CaCl_2$ zu einem neutralen, schwer löslichen Kalksalz umsetzt auch ohne Ammoniakzusatz.

- I. 0·2182 g Substanz (lufttrocken) gaben bei 751 mm, 18·7°, 22·8 cm³ N₂.
 II. 0·1683 g Substanz (über H₂SO₄ im Vakuum getrocknet) gaben bei 755·5 mm, 21°, 17·3 cm³ N₂.
 III. 0·2208 g Substanz (bei 105 bis 110° getrocknet) gaben bei 752·5 mm, 19·5°, 22·5 cm³ N₂.
 IV. 0·1578 g Substanz (bei 105 bis 110° getrocknet) gaben 0·3537 g CO₂, 0·0683 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{15}H_{12}O_4N_2 \cdot C_{15}H_{11}O_4N_2 \cdot NH_4$
C	—	—	—	61·13	61·51
H	—	—	—	4·84	4·65
N	11·88	11·63	11·57	—	11·68

Das Kaliumsalz $C_{15}H_{11}O_4N_2K \cdot 4aq$ ist durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; man erhält es durch Auflösen der Säure in heißem Wasser unter Zusatz der berechneten Menge Kaliumcarbonatlösung, worauf es sich beim Erkalten der Lösung in prächtig glitzernden Krystallnadeln abscheidet. Es verliert schon im Vakuum über Schwefelsäure nach einigen Tagen sein ganzes Krystallwasser, was sich unter

bedeutender Volumvergrößerung vollzieht und wobei es in ein opakes staubendes Pulver zerfällt.

- I. 0·2983 g Substanz (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet) gaben 0·0791 g K_2SO_4 .
 II. 0·4038 g Substanz (mehrere Tage an der Luft getrocknet) verloren beim Erhitzen auf 105° 0·0722 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	Berechnet für
	I.	II.	$C_{15}H_{11}O_4N_2K$	$C_{15}H_{11}O_4N_2K \cdot 4 H_2O$
K	11·91	—	12·15	—
H_2O	—	17·91	—	18·27

Anschließend bringe ich die krystallographischen Daten dieses Salzes, die ich im mineralogisch-petrographischen Institut der Universität unter der Anleitung von Herrn Prof. F. Becke ermittelt habe.

Die Krystalle haben die Form langer, schmaler Tafeln (im Mittel 0·8 mm lang, 0·1 mm breit) mit symmetrischer Endigung. Sie zeigen gerade Auslöschung, die Längsrichtung entspricht der γ -Richtung (Schwingungsrichtung der langsameren Welle), sie geben ein Interferenzbild, das für Platten senkrecht zur optischen Normalen charakteristisch ist; es ist disymmetrisch ohne schwarzen Achsenbalken, die Quadranten mit fallenden Farben entsprechen der α -Richtung; daher ist der Charakter der Doppelbrechung negativ.

Diese Beobachtungen führen notwendig auf das rhombische Krystallsystem; die Tafelfläche kann als Fläche 100 gedeutet werden. Aus der Neigung der dachförmigen Kanten am Ende, die große Neigung zur Krümmung zeigen (Winkel zwischen der Längsrichtung und einer Dachkante im Mittel $70^\circ 27'$, Winkel am Scheitel folgt aus dieser Messung zu $39^\circ 6'$, gemessen wurde er in zwei Fällen mit 39° und $39\cdot5^\circ$) folgt ein Achsenverhältnis $b : c = 1 : 0\cdot347$. Außer den primären Kanten treten bisweilen auch solche auf, die mit 51 bis 59° gemessen wurden (Ungenauigkeit wegen der Krümmung der

Kanten), denen die Indices $b:c = 2:1$ entsprechen würden. Von der gemessenen Kante $70^\circ 27'$ ausgehend, müßte dieser Winkel $55^\circ 14'$ betragen.

Das Silbersalz der Säure erhält man als krystallinischen Niederschlag, wenn man das Ammonsalz oder die Säure in verdünnt alkoholischer Lösung mit Silbernitratlösung versetzt. Es ist in kochendem Wasser fast unlöslich und sehr lichtempfindlich.

Es gelang mir nicht, das Salz in reinem Zustande zu erhalten, weshalb alle Silberbestimmungen unbefriedigende Zahlen ergaben.

Das Kalksalz $(C_{15}H_{11}O_4N_2)_2 \cdot Ca$ wurde durch Umsetzung des Ammonsalzes mit $CaCl_2$ in heißer, wässriger, neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung erhalten. Es ist in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich und krystallisiert in kurzen, farblosen Nadelchen.

0·1780 g Substanz (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet) gaben 0·0166 g CaO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{15}H_{11}O_4N_2)_2 \cdot Ca$
Ca	6·67	6·61

Das Bariumsalz $(C_{15}H_{11}O_4N_2)_2 \cdot Ba \cdot aq$ erhält man durch Umsetzung des Ammonsalzes mit $BaCl_2$ in heißer, wässriger, neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung als krystallinischen Niederschlag.

I. 0·1908 g Substanz (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet) gaben 0·0592 g $BaSO_4$.

II. 0·2059 g Substanz (bei 105° getrocknet) gaben 0·0672 g $BaSO_4$.

III. 0·1092 g Substanz (bei 105° getrocknet) gaben 0·0355 g $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $(C_{15}H_{11}O_4N_2)_2 Ba$	Berechnet für $(C_{15}H_{11}O_4N_2)_2 Ba \cdot H_2O$
	I.	II.	III.		
Ba	18·26	19·21	19·14	19·52	18·57

Das Kupfersalz der Säure erhält man als hellgrünen, amorphen Niederschlag beim Fällen einer Ammonsalzlösung oder einer Lösung der freien Säure mit Kupferacetatlösung.

Mit Bichromat und Schwefelsäure gibt die Oxanilid-*o*-carbonsäure eine blutrote Färbung (Tafel'sche Reaktion).

Verseifung der Säure. 2 g wasserfreie Säure wurden mit der berechneten Menge, 53·65 cm^3 alkoholischer Kalilauge (1 cm^3 enthält 0·01474 g KOH) vermengt, das Volumen mit Alkohol auf 60 cm^3 ergänzt und 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit gestellter Salzsäure die unverbraucht gebliebene freie Kalilauge zurückgemessen, wonach sich ergab, daß 0·75 g Säure nicht verseift worden waren. Die schwach angesäuerte Verseifungsflüssigkeit wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Wasser angerührt und mehrmals nach starkem Ansäuern mit Salzsäure ausgeäthert (S), dann mit Alkali übersättigt und neuerdings ausgeäthert (B), schließlich schwach angesäuert und verdampft. Vor dem Verdampfen läßt sich in der Lösung weder Oxalsäure noch Anthranilsäure (primäre Aminogruppe) nachweisen, nach dem Verdampfen sind Spuren von Oxalsäure nachweisbar. Somit war in der Lösung bloß etwas Spaltsäure zurückgeblieben, die beim Verdampfen weiter verseift wurde.

B. Der Ätherauszug enthält reichliche Mengen reinen Anilins.

S. Der Ätherauszug enthält die Spaltsäuren sowie die unverseift gebliebene Oxanilidcarbonsäure. Dieses Gemisch wurde mit heißem Wasser extrahiert, die Lösung (a) abgekühlt, wenige abgeschiedene Flocken abfiltriert und diese zum Rückstand (b) gegeben.

b. Der Rückstand besteht aus Oxanilidcarbonsäure und wiegt nach dem Trocknen 0·78 g, was der berechneten Menge (siehe oben) entspricht.

a. Die Lösung enthält weder Oxalsäure noch Anthranilsäure, auch keine Oxanilsäure.

Durch Ausäthern wurde ihr eine Säure entzogen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 196° unter Zersetzung zeigt und sich als Kynursäure (Oxalyl-anthranilsäure) erweist.

0·1607 g Substanz (bei 105° getrocknet) gaben 0·3032 g CO₂, 0·0475 g H₂O.

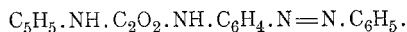
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₇ O ₅ N
C	51·46	51·66
H	3·31	3·38

Auch die übrigen Eigenschaften (Verhalten der Salze) stimmen mit den Angaben in der Literatur überein.¹ Verdampft man eine wässrige mineralsaure Lösung der Säure, so tritt nach kurzer Zeit Oxalsäure, Anthranilsäure und Anilin auf. Tatsächlich läßt sich nachweisen, daß auch reine Anthranilsäure, kurze Zeit mit Salzsäure (verdünnt) gekocht, reichliche Mengen Anilin abspaltet, was in der Literatur bisher nicht verzeichnet war.

Hieraus folgt, daß die Spaltung der Oxanilid-*o*-carbon-säure nur einseitig erfolgt, wobei der die COOH-Gruppe enthaltende Kern eine größere Verwandtschaft zum Oxalsäurerest beweist als der nicht substituierte.

p-Phenylazooxanilid



Um den Körper von obiger Formel zu erhalten, wurden 10 g Oxanilester mit 10·5 g *p*-Amidoazobenzol² im Paraffinbade erhitzt. Schon bei 130° tritt so stürmische Reaktion ein, daß man durch zeitweiliges Herausheben des Schmelzkölbchens aus dem Bade ein Übersäumen verhindern muß. Nach einstündigem Erhitzen zwischen 140 bis 150° ist die Kondensation vollendet und die Masse erstarrt. Um die sich hier bildenden dunkelfärbenden Verunreinigungen zu entfernen, kocht man die zerkleinerte Schmelze am besten mehrmals mit Benzol aus, in welchem Lösungsmittel der Azokörper sehr wenig löslich ist. Gefährlich ist es, Chloroform mit dem Reaktionsprodukt

¹ Monatshefte für Chemie, 5, 16.

² Kahlbaumpräparat; technisches *p*-Amidoazobenzol reagiert erst über 200°.

zusammenzubringen; es bilden sich dann sofort klebrige, tief-schwarze Schmierer, die mit aller Mühe kaum mehr zu entfernen sind. Das durch Extraktion mit Benzol aufgehellte Reaktionsprodukt wird für die Analyse mehrmals aus heißem Eisessig umgelöst; der Azokörper scheidet sich beim Erkalten des Eisessigs in Form von glitzernden, unregelmäßigen, ocker-gelb gefärbten Krystalschüppchen ab, die bei 256 bis 257° ohne Zersetzung schmelzen. Die Verbindung zeigt die Tafel'sche Reaktion in dunkelkarmoisinroter Farbe.

0·1962 g Substanz gaben 0·4993 g CO₂, 0·0848 g H₂O.

0·1837 g Substanz gaben bei 761 mm, 18°, 25 cm³ N₂.

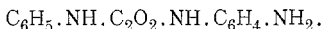
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ O ₂ N ₄
C	69·41	69·74
H	4·83	4·69
N	16·24	16·28

Verseifung des Azokörpers. 2 g *p*-Phenylazooxanilid wurden mit 22·1 cm³ alkoholischer Kalilauge und 27·9 cm³ Alkohol 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit enthält keine Oxalsäure in nachweisbarer Menge. Das in schwach saurer Lösung zur Trockene verdampfte Reaktionsgemisch wurde mit wässriger Salzsäure digeriert, filtriert, mit Wasser gewaschen, die erhaltene Lösung zuerst unter Zusatz von Alkali, dann von Säure und jedesmaligem Ausäthern in basischen und sauren Teil geschieden. Anilin läßt sich nicht auffinden, bloß *p*-Amidoazobenzol vom Schmelzpunkt 127°. Die Spaltsäure, sowohl aus Wasser als aus Benzol umgelöst, zeigt den Schmelzpunkt der Oxanilsäure (149 bis 150°) sowie ihre charakteristische Tafel-Reaktion (rotviolett). Der gesammelte Rückstand (siehe oben) besteht zum Großteile aus salzsaurem *p*-Amidoazobenzol, das sich durch siedendes Wasser dem Gemische gänzlich entziehen läßt und durch Alkali, weiter durch Umlösen aus verdünntem Alkohol völlig rein zurückgewinnen läßt. Der geringe wasserunlösliche Rückstand besteht aus unverseiftem Material.

Dieses Diaryloxamid spaltet also völlig einseitig, derart, daß der höher substituierte Benzolkern zunächst abgelöst wird.

p-Aminooxanilid



Sehr wünschenswert für die Charakterisierung der Spaltungsreaktionen erschien es, einen Körper obiger Zusammensetzung zu erhalten und sein Verhalten bei der Verseifung zu untersuchen. Er stellt die einfachste Verbindung aus der Oxanilidreihe dar, die eine aktive basische Gruppe enthält. Der Versuch, das schon beschriebene *p*-Nitrooxanilid zu reduzieren, scheiterte an der bedeutenden Widerstandsfähigkeit dieses Körpers gegen Reduktionsmittel sowie an dem Umstande, daß heftig wirkende Mittel, wie Metalle mit Mineralsäuren, wegen der Gefahr der Verseifung nicht zur Anwendung gelangen konnten. Eisessig und Zinkstaub greifen trotz vielstündigem Kochen den Nitrokörper kaum merklich an. Auch der Versuch, das *p*-Phenylazooxanilid zu reduzieren, lieferte kein gutes Ergebnis; nach zweitägigem Kochen mit Eisessig, Zinkstaub und etwas verdünnter Schwefelsäure war wohl der Azokörper vollständig verschwunden, doch konnte im Reaktionsgemisch das gesuchte Amin nur in Spuren aufgefunden werden. Offenbar war eine tiefergehende Spaltung vor sich gegangen. Der noch übrige Weg der direkten Herstellung aus den Komponenten lieferte ein günstigeres Resultat.

Nach Koller¹ reagiert unter bestimmten Bedingungen nur eine Aminogruppe des *p*-Phenylendiamins mit Oxalsäure unter Bildung von *p*-Aminophenylloxaminsäure.

Läßt man *p*-Phenylendiamin auf Oxanilsäureester in molekularen Mengen (1 : 1) bei höherer Temperatur aufeinander einwirken, so erfolgt unter stürmischer Reaktion die Kondensation zu Oxanilidverbindungen, aber nur zum Teil bildet sich das gesuchte Monamin; nebenher entsteht in bedeutender Menge eine vollständig inaktive, in allen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung, deren Konstitution zu ermitteln ich mich vergeblich bemüht habe. Wählt man zur Kondensation ein

¹ Ber. der Deutsch. chem. Ges., 36, 413.

weithalsiges Kölbchen, so wird die Schmelze tief blauschwarz gefärbt; der gebildete Farbstoff haftet allen Reaktionsprodukten hartnäckig an; auch ein Überschuß von Diamin ändert an dem Ergebnisse nichts, im Gegenteil, die Farbstoffbildung ist noch stärker.

Am besten verfährt man unter Verwendung von Kohlensäure. Demnach erhitzt man 10 Teile Oxanilester mit 5·6 Teilen *p*-Phenylendiamin in einem langsamen Strom von Kohlensäure bei einer Badtemperatur von 150 bis 155°. Durch das Ableitungsrohr entweicht reiner Alkohol, nach einer Stunde ist die Reaktion zu Ende und die Schmelze zu einem harten, kaum gefärbten Kuchen erstarrt. Das pulverisierte Schmelzprodukt wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht; aus den abgekühlten Auszügen krystallisiert das *p*-Aminooxanilid in farblosen Prismen und Platten, die nach dem Umlösen aus siedendem Benzol bei 215° schmelzen. Die Base gibt diazotiert, mit R-Salz einen kirschroten, schwer löslichen Farbstoff; sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, kochendem Alkohol oder Benzol. Der in Alkohol unlösliche Teil der Schmelze enthält keine primäre Amidogruppe und ist in allen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, löst sich erst in erwärmter konzentrierter Schwefelsäure und wird beim Eingießen der Lösung in Wasser als schleimiger Niederschlag wieder ausgeschieden. Denselben Körper erhält man fast ausschließlich, wenn man 2 Mol Oxanilester mit 1 Mol Diamin reagieren läßt. Dieser unlösliche Körper wurde mit siedendem Eisessig längere Zeit extrahiert und dann verbrannt.

I. 0·1952 g Substanz gaben 0·4555 g CO₂, 0·0803 g H₂O.

II. 0·1879 g Substanz gaben 0·4381 g CO₂, 0·0759 g H₂O.

III. 0·1769 g Substanz gaben bei 746 mm, 17° C., 22 cm³ N₂.

IV. 0·2058 g Substanz gaben bei 751 mm, 15° C., 25·4 cm³ N₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für	Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	C ₂₂ H ₁₈ O ₄ N ₄ (Diöxanilid)	C ₃₀ H ₂₄ O ₆ N ₆
C . . .	63·68	63·63	—	—	65·64	63·83
H . . .	4·65	4·52	—	—	4·51	4·29
N . . .	—	—	14·15	14·32	13·94	14·90

Der naheliegende Gedanke, es könnte sich ein Dioxanilid $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot C_2O_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_2O_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} \right\rangle$ gebildet haben, ist mit der Analyse nicht gut in Einklang zu bringen.

Beim Kochen mit verdünnter alkoholischer Kalilauge im Überschuß tritt erst sehr langsam Verseifung ein; es läßt sich nachweisen: Oxanilsäure, *p*-Phenylendiamin (kein Anilin), eine zu identifizierende, in Äther unlösliche Säure (wahrscheinlich Aminooxanilsäure), keine Oxalsäure. Die Verbindung gibt die Tafel-Reaktion in feurig dunkelkarminroter Farbe.

Das *p*-Aminooxanilid ist in verdünnten Mineralsäuren auch in der Hitze sehr wenig löslich; um Salze rein zu erhalten, läßt sich folgende Methode anwenden: Man löst die Base in viel siedendem Alkohol auf, filtriert heiß in ein erwärmtes Gefäß und fügt zur klaren, heißen Lösung unter Umschütteln rasch Mineralsäure (konz. HCl, verd. H_2SO_4) in möglichst geringem Überschuß, wodurch das entsprechende Salz sofort krystallisiert ausfällt, und kühlt rasch ab. Das filtrierte Salz wird mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2161 *g* *p*-Aminooxanilid (Base) gaben bei 740·5 *mm*, 18° C., 31·5 *cm*³ N₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N_3$
N	16·40	16·47

0·3038 *g* salzsaures Salz gaben 0·1482 *g* AgCl.

0·2836 *g* schwefelsaures Salz gaben 0·1079 *g* BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N_3 \cdot HCl$
HCl	12·41	12·51

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_{13}O_2N_3)_2 \cdot H_2SO_4$
H ₂ SO ₄	15·99	16·12

Die Verbindung gibt die Tafel'sche Reaktion in matter karminrosa Farbe mit braunem Stich.

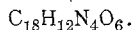
Verseifung des *p*-Aminooxanilids. 2 g Substanz wurden mit 29·7 cm³ alkoholischer Kalilauge und 30·3 cm³ Alkohol 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der nach dieser Zeit zurücktitrierten Menge freier Kalilauge entsprechen 0·37 g unverseifte Substanz. In dem Reaktionsgemisch ist keine Oxalsäure nachweisbar. Das zur Trockene verdampfte Gemisch wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, digeriert und filtriert; der Lösung wurden der Reihe nach Basen und Spaltsäuren durch Äther entzogen. Die Spaltbasen wurden durch Dampfdestillation in Anilin und *p*-Phenylendiamin (Lauth's Violett) getrennt. Der saure Anteil erwies sich als reine Oxansäure (Schmelzpunkt 149°). Die von der Ätherextraktion verbliebene wässrige Lösung wurde stark konzentriert, worauf sich beim Erkalten eine verfärbte Krystallisation ausschied, die abfiltriert und dann mit Sodalösung kalt extrahiert wurde.

Aus der Sodalösung scheidet sich die Substanz durch Säurezusatz wieder aus; sie erweist sich als identisch mit der von Koller¹ hergestellten *p*-Aminooxansäure. Nach seinen Angaben aus Oxalsäure und *p*-Phenylendiamin in wässriger Lösung hergestellt, zeigt sie mit der zu identifizierenden Spaltsäure folgende gemeinsame Eigenschaften: 1. keine Tafel'sche Reaktion, 2. Schwerlöslichkeit in Wasser und Leichtlöslichkeit in Soda, 3. schmilzt bis 280° nicht, 4. gibt Reaktion auf ein primäres Amin und einen karminroten Azofarbstoff, 5. zerfällt beim Kochen mit konzentrierter Natronlauge in Oxalsäure und *p*-Phenylendiamin.

Der anfangs abgetrennte unlösliche Anteil des Reaktionsgemisches wurde mit Sodalösung kalt extrahiert, dann gewaschen und getrocknet und wog 0·38 g, was der aus der Titration berechneten Menge unverseifter Substanz entspricht. Nach einmaligem Umlösen aus Benzol zeigt die Substanz den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials (215°).

Hier tritt eine doppelseitige Spaltung in zwei Aryloxaminsäuren und zwei Basen zugleich ein, ohne daß die primären Spaltprodukte weiter zerlegt werden.

¹ L. c.

Dinitro-*o*-naphtylphenyloxamid

In das von mir seinerzeit¹ beschriebene α -Naphtylphenyloxamid lassen sich mit konzentrierter Salpetersäure glatt zwei Nitrogruppen einführen. Es wurden 4 g rohes α -Naphtylphenyloxamid mit 100 cm^3 Salpetersäure ($D = 1.4$) eine halbe Stunde am Wasserbade digeriert. Unter lebhafter Reaktion wandelt sich das aufgeschlammte weiße Produkt in einen schwefelgelben Körper um, der durch Verdünnen mit Wasser vollständig ausgeschieden wird. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen; er wog, bei 100° getrocknet, 6.3 g und stellt ein hellgelbes, stark staubendes Pulver dar. Um eventuelle tiefere Nitrierungsprodukte zu entfernen, wurde zweimal mit je 200 cm^3 Alkohol ausgekocht. Die alkoholischen Extrakte scheiden beim Erkalten auch einen hellgelben Körper ab, der zum Teil auch aus Dinitroprodukt besteht. Den weitaus erheblichsten Anteil macht der Rückstand, der in Alkohol unlöslich ist, aus; dieser wurde für die Analyse zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, bei 110° getrocknet und besteht aus feinen, gelben Nadelchen, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen, sondern bei 230° sintern und allmählich sich zersetzen.

Das Produkt zeigt vor dem Umlösen aus Eisessig Tafel'sche Reaktion in dunkelbraunroter Farbe, nach dem Umlösen jedoch keine Färbung. In dem analysenreinen Produkt liegt also zweifellos ein Di-*p*-Körper vor.

0.1766 g Substanz gaben 0.3688 g CO_2 , 0.0544 g H_2O .

0.1648 g Substanz gaben bei 751 mm, 19°, 21.2 cm^3 N_2 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$
C	56.92	56.82
H	3.45	3.19
N	14.61	14.75

¹ Monatshefte für Chemie, 31, 583—616.

Der Dinitrokörper ist sehr wenig löslich in kochendem Alkohol und Benzol, leicht in siedendem Eisessig, unlöslich in Säuren. In Kalilauge, besonders in alkoholischer, löst er sich kalt mit roter Farbe, was auf Bildung einer Pseudosäure schließen läßt, und wird durch Säuren wieder ausgeschieden.

Verseifung und Konstitutionsermittlung. Zur Verseifung verwendete ich die bloß mit Alkohol extrahierte Substanz, die noch die Tafel-Reaktion zeigt. 3 g Substanz wurden mit $30 \cdot 1 \text{ cm}^3$ alkoholischer Kalilauge und $59 \cdot 9 \text{ cm}^3$ Alkohol unter Rückfluß gekocht. Nach 1 Stunde war kein freies Alkali mehr zugegen. In der Verseifungsflüssigkeit läßt sich keine Oxalsäure nachweisen. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde dem mit wässriger Natronlauge aufgenommenen Rückstand durch erschöpfendes Ausäthern die Basen entzogen. Schon durch das Verdampfen der alkoholischen Lösung hatte sich Oxalsäure gebildet, es waren also sehr leicht spaltbare Oxaminsäuren zugegen.

Die Basen enthalten weder Anilin noch α -Naphtylamin, sie wurden mit Wasser aufgenommen und im Dampfstrom destilliert.

A. Das Destillat wurde ausgeäthert und so eine orangefarbene Base ($0 \cdot 25 \text{ g}$) gewonnen, die als rohes Produkt einer orientierenden Analyse unterzogen wurde.

$0 \cdot 1800 \text{ g}$ Substanz gaben $0 \cdot 3520 \text{ g}$ CO_2 , $0 \cdot 0754 \text{ g}$ H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 = \text{Nitranilin}$	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 = \text{Nitronaphtylamin}$
C	53·38	52·15	63·81
H	4·69	4·38	4·29

Der Rest wurde zweimal aus heißem Wasser umgelöst und zeigte den Schmelzpunkt 69 bis 70° (*o*-Nitranilin: Schmelzpunkt $71 \cdot 5^\circ$). Ein Teil wurde mit Zink und Salzsäure reduziert, das Diamin der alkalisch gemachten Lösung mit Äther entzogen. Die Base gibt mit Salzsäure und Eisenchlorid eine rubinrote Färbung, läßt sich nach dem Behandeln mit Nitrit und Salzsäure nicht kuppeln.

Aus diesen Befunden erhellt, daß zweifellos *o*-Nitranilin vorliegt.

B. Der mit Wasserdämpfen nicht oder schwer flüchtige Anteil der Nitrobasen läßt sich in zwei Substanzen zerlegen, deren eine in heißem Wasser leicht, die andere nahezu unlöslich ist.

Die leicht lösliche Base krystallisiert in gelben Nadeln, zeigt nach wiederholtem Umlösen aus heißem Wasser stets den gleichen unscharfen Schmelzpunkt 142° ; ein Gemisch der Base mit reinem, bei 147° schmelzendem *p*-Nitranilin schmilzt ebenso bei 142° . Die Base gibt diazotiert mit R-Salz einen scharlachroten Farbstoff. Reduziert man sie, so erhält man ein Diamin, das bei 100° nicht schmilzt (1,2-Diaminonaphtalin, Schmelzpunkt 95 bis 96°), deutlich die Reaktion mit Schwefelwasserstoff, Salzsäure und Eisenchlorid (Lauth'sches Violett) zeigt; das salzsaure Salz des Diamins gibt mit FeCl_3 allein keine Grünfärbung (was beim 1,2-Diaminonaphtylamin der Fall ist),¹ gibt aber mit Salzsäure und Chlorkalklösung einen dunklen Niederschlag, was nur für das 1,4-Diaminonaphtalin² und das *p*-Phenylendiamin zutrifft.

Hieraus folgt zweifellos die Anwesenheit von *p*-Nitranilin.

Der in heißem Wasser schwer lösliche Teil wurde aus heißem Alkohol umgelöst und zeigt den Schmelzpunkt 188 bis 190° . Die Base gibt einen dunkelvioletten Azofarbstoff. Kocht man die Base mit konzentrierter wässriger Natronlauge, so tritt allmählich vollständige Lösung ein und die verdünnte, filtrierte Lösung scheidet durch Salzsäurezusatz einen hellgelben Niederschlag ab, der getrocknet bei 164° schmilzt und keine primäre Amidogruppe enthält.

Hieraus geht hervor, daß die Base 4-Nitro-1-Naphtylamin (Schmelzpunkt 191°), der durch Kochen mit Lauge erhaltene Körper das entsprechende 4-Nitro-1-Oxynaphtalin (Schmelzpunkt 164°) ist.

Die Spaltsäuren waren bei der geringen vorhandenen Menge nicht zu trennen; sie lassen sich durch Äther ihrer

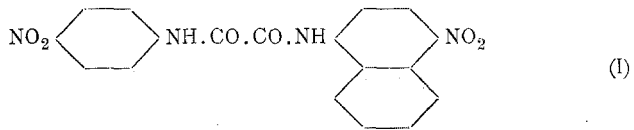
¹ Das entsprechende 2-Nitro-1-Naphtylamin schmilzt bei 144° .

² Das entsprechende 4-Nitro-1-Naphtylamin schmilzt bei 191° .

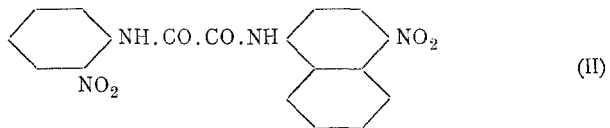
sauren Lösung in Wasser nicht oder nur spurenweise entziehen; sie wurden durch konzentriertes Alkali vollständig gespalten. Außer den primär entstandenen Basen ließen sich auch hier keine weiteren auffinden.

Für die Konstitution und Spaltbarkeit des Dinitro- α -Naphthylphenyloxamids läßt sich folgendes zusammenfassen:

Die analysierte, aus Eisessig umkrystallisierte Verbindung repräsentiert ein 4-Nitro- α -naphthyl-*p*-nitrophenyloxamid



Nebenher entsteht bei der Nitrierung ein 4-Nitro- α -naphthyl-*o*-nitrophenyloxamid

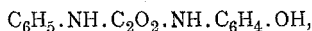


das in Eisessig leichter löslich ist und daher beim Umkrystallisieren des Nitrierungsproduktes in die Mutterlaugen übergeht. Dieser Verbindung kommt dann die Tafel-Reaktion zu, die das Gemisch vor dem Umlösen aus Eisessig gibt.

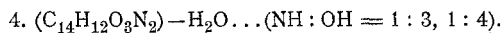
Die Verbindung I hat beide Parastellungen besetzt, gibt also keine Tafel-Reaktion.¹

Bei der Verseifung tritt nur die Spaltung in Nitrooxaminsäuren und Nitroarylammin ein. Die beiden Seiten der Verbindung sind also nicht genügend differenziert. Sekundäre Reaktionen treten nicht auf.

m-Oxyoxanilid



Verbindung



Der Darstellung von Oxyoxanilid stellten sich sehr erhebliche Hindernisse entgegen. Die Kondensation von 1 Mol

¹ Vgl. Ber. der Deutschen chem. Ges., 25, 412.

Oxanilester mit 1 Mol *m*-Amidophenol verläuft zwischen 150 bis 160° ziemlich rasch, wobei die Reaktionsmasse sehr bald erstarrt; jedoch entsteht neben einer grün fluoreszierenden Verbindung noch ein tieferer Farbstoff. Bei der Aufarbeitung der Schmelze durch Extraktion mit kaltem Alkohol und Umkrystallisieren des ungelösten Rückstandes aus 60prozentiger Essigsäure oder aus Alkohol erhielt ich eine schön krystallisierte, schwach rosa gefärbte Verbindung vom Schmelzpunkt 246 bis 247°, für die die Kohlenstoffzahlen stets um 1% zu hoch waren und die in verdünnter wässriger Natronlauge unlöslich war. Die Zuhilfenahme der verschiedensten Lösungsmittel führte zu keinem anderen Erfolg.

Ich versuchte nun, den entsprechenden Parakörper herzustellen, in der Meinung, es könnten dem *m*-Amidophenol irgendwelche Bestandteile anhaften, die vom Reaktionsprodukt nicht zu trennen sind. Hierbei zeigte sich die überraschende Tatsache, daß die entstandene analoge *p*-Verbindung, die schwach violett gefärbt ist, ebenso um 1% zu viel Kohlenstoff, sonst aber ebenso stimmende Zahlen ergab, sich nach dem Umlösen aus Eisessig aber in wässriger Natronlauge als unlöslich erwies (Schmelzpunkt 246 bis 250°).

Des weiteren versuchte ich die Kondensation im Kohlen säurestrom durchzuführen. Der Erfolg war nur der, daß sich weniger färbende Substanzen bildeten.

- I. 0·1914 g Substanz (*m*-Verbindung aus 60prozentiger Essigsäure) gaben 0·4667 g CO₂, 0·0841 g H₂O.
- II. 0·1863 g Substanz (*m*-Verbindung, im CO₂-Strom hergestellt, aus Alkohol) gaben 0·4549 g CO₂, 0·0804 g H₂O.
- III. 0·1740 g Substanz (*p*-Verbindung, aus Eisessig) gaben 0·4267 g CO₂, 0·0773 g H₂O.
- IV. 0·1824 g Substanz (*m*-Verbindung, aus 60prozentiger Essigsäure) gaben bei 740 mm, 16·5° C., 18 cm³ N₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für	Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	Oxyoxanilid C ₁₄ H ₁₂ O ₃ N ₂	4·(C ₁₄ H ₁₂ O ₃ N ₂)-H ₂ O
C ...	66·50	66·60	66·88	—	65·60	66·77
H ...	4·92	4·83	4·97	—	4·72	4·61
N ...	—	—	—	11·18	10·95	11·14

Aus den gefundenen Zahlen läßt sich nur die Formel $C_{56}H_{46}O_{11}N_8$ rechnen; sie käme einer komplexen Verbindung gleich, bestehend aus 4 Molekülen Oxyoxanilid, aus denen 1 Molekül Wasser ausgetreten ist.

Das gesuchte *m*-Oxyoxanilid entsteht, wie ich später fand, doch bei der Reaktion, allerdings in sehr geringer Menge. Extrahiert man gleich die rohe, gut zerriebene Schmelze mit verdünnter wässriger Natronlauge, so tritt allerdings sehr erhebliche Verseifung ein, indem sich in der Extraktionsflüssigkeit bedeutende Mengen wasserlöslicher Spaltsäuren, Oxalsäure und Anilin neben *m*-Amidophenol finden läßt; jedoch enthält sie auch faßbare Mengen einer durch Säuren fällbaren Substanz, die sich als das gesuchte *m*-Oxyoxanilid erweist.

Mit geringeren Verlusten verfährt man so, daß man die Reaktionsmasse aus Alkohol umkrystallisiert, die Mutterlaugen verdampft, ihren Rückstand mit wässriger Natronlauge kalt digeriert und die Flüssigkeit gleich durch ein Filter in verdünnte Salzsäure einfließen läßt. Der aus Alkohol auskrystallisierte Körper besteht dann ausschließlich aus der komplexen Verbindung, der Mutterlaugenrückstand zum größten Teil aus *m*-Oxyoxanilid, das nach dem Lösen in Natron, Fällen durch Salzsäure, Abfiltrieren, Waschen mit Wasser, schließlich durch Umkrystallisieren aus 30prozentigem Alkohol in Form von schwach pfrsichrot gefärbten Krystallblättchen erhalten wird und den Schmelzpunkt 246° zeigt.

I. 0·1944 g Substanz gaben 0·4629 g CO_2 , 0·0834 g H_2O .

II. 0·1898 g Substanz gaben 0·4538 g CO_2 , 0·0814 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N_2$
	I.	II.	
C	64·94	65·21	65·60
H	4·80	4·80	4·72

Die Ausbeute war wohl sehr gering; ich erhielt aus je 10 g Oxanilester und 5·8 g Amidophenol nur zirka je 2 bis 3 g der gesuchten Verbindung.

Die Unterschiede im Verhalten der einfachen und der komplexen Verbindung sind sehr erheblich und es unterliegt keinem Zweifel, daß man es in beiden Fällen mit wohlcharakterisierten Verbindungen zu tun hat.

		<i>m</i> -Oxyoxanilid	Verbindung: 4. (C ₁₄ H ₁₂ O ₃ N ₂)—H ₂ O
Löslichkeit in	verdünnter wässriger Natronlauge	sehr leicht	gar nicht
	alkoholischer Natronlauge	sehr leicht	leicht
	Wasser	heiß, wenig	gar nicht
	30prozentigem Alkohol	heiß, leicht	heiß, spurenweise
	95prozentigem Alkohol	warm, sehr leicht	heiß, schwer
	Benzol	heiß, schwer	gar nicht
	Eisessig	kalt, leicht	kalt, sehr wenig heiß, leicht
Fällbarkeit aus der alkoholisch-alkalischen Lösung		nur durch Säuren erst nach dem Verdünnen mit Wasser	durch Wasser allein, durch Säure allein
Tafel'sche Reaktion		blutrot	violett

In kaltem Aceton sind beide Verbindungen spielend löslich.

Ich verweise auf eine Arbeit von R. Meyer und W. Sundmacher,¹ in der die Verfasser das *m*-Dioxyoxanilid beschrieben. Neben einem fluoreszierenden Körper, den auch ich fand (siehe oben), erhielten sie die Verbindung durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder verdünntem Eisessig mit dem Schmelzpunkte 269 bis 270°. Über die Löslichkeit in Alkalien ist nichts erwähnt; auch sie fanden den Kohlenstoff erheblich zu hoch. Es

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 32, 2118.

fragt sich, ob hier nicht ein Analogon zu den von mir erhaltenen komplexen Körpern vorliegt.

Das *o*-Dioxyoxanilid habe ich in Händen gehabt, es ist sehr leicht in wässriger Natronlauge löslich.

Zur Annahme der Formel 4. $(C_{14}H_{12}O_3N_2) \cdot H_2O$ bewegte mich außer der Analyse noch der Umstand, daß selbst das analysenreine, krystallographisch gemessene Präparat beim längeren Schütteln mit verdünnter wässriger Natronlauge unaufhörlich geringe Mengen *m*-Oxyoxanilid abgibt. Es kann das nur auf der allmählichen Hydrolyse der anhydridartigen Verbindung beruhen.

Einen weiteren Anhaltspunkt liefert die Acetylierung. Durch halbstündiges Kochen der komplexen Verbindung mit Essigsäureanhydrid, Verjagen des Anhydrids durch absoluten Alkohol wurde ein Körper erhalten, der bei 176 bis 178° schmilzt, in wässriger Natronlauge unlöslich ist und, aus Alkohol umkrystallisiert, folgendes Analysenergebnis lieferte:

0·1906 g Substanz gaben 0·4562 g CO₂, 0·0805 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_{16}H_{14}O_4N_2$ (I)	$C_{62}H_{52}O_{14}N_8$ (II)	$C_{64}H_{54}O_{15}N_8$ (III)
C	65·28	64·40	65·70	65·37
H	4·73	4·73	4·63	4·66

Hieraus läßt sich ersehen, daß keineswegs ein Acetyl-*m*-oxyoxanilid (I) vorliegen kann, während die Zahlen für die Formel II, Triacetylverbindung, die am wahrscheinlichsten ist, gut brauchbar sind.

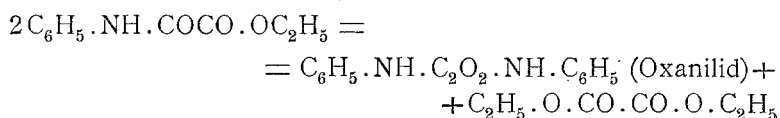
In scheinbarem Widerspruch hierzu steht das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung, die nach der Beckmannschen Siedepunktmethode in Eisessig ausgeführt wurde und das einfache Molekulargewicht ergab.

Berechnet für	Gefunden
$C_{14}H_{12}O_3N_2$	
256	230, 249

Es ist jedoch sehr leicht möglich, daß die Verbindung in heißem Eisessig dissoziiert ist, da auch das mittlere Molekulargewicht aus den möglichen Ionen nahe bei 250 liegt.

Das Komplexum bildet sich aus der einfachen Verbindung nicht durch Erhitzen, da eine Probe des *m*-Oxyoxanilids, zum Schmelzen erhitzt, wie zuvor leicht löslich in wässriger Natronlauge bleibt.

Die Bildung der komplexen Verbindung kann sich nur in der Reaktionsmasse selbst vollziehen, in der auch bei niedriger Temperatur (150°) die Reaktion



eutreten kann, die sich nach den Angaben in der Literatur beim Kochen des Oxanilesters für sich vollzieht.

Die Verbindung würde dann einen anhydridartigen Körper, bestehend aus 3 Molekülen *m*-Oxyoxanilid und 1 Molekül Oxanilid darstellen.

Inwiefern diese Annahme gerechtfertigt ist und auf welche Art die 4 Moleküle verkettet sind, läßt sich vorderhand nicht ermitteln.

Daß in der Verbindung 4. ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$)— H_2O ein vollständig homogener Körper vorliegt, zeigen die optisch-krystallographischen Daten, die ich unter der Leitung von Herrn Prof. Becke ermittelt habe.

Die Krystalle repräsentieren rechteckige Tafeln, die zwischen gekreuzten Nicols keine Auslöschung zeigen. Im konvergenten Lichte überzeugt man sich, daß die Platten zweiaxig sind und die eine der optischen Achsen fast genau normal zur Tafelfläche steht. Die Ebene der optischen Achsen geht parallel zur längeren Rechteckseite. In der Diagonalstellung zeigt sich keine merkliche Krümmung des Achsenbalkens; es muß also der wahre Winkel der optischen Achsen nahezu 90° betragen. Eine deutliche Dispersion ist nicht zu erkennen.

Diese Beobachtungen führen zu folgender Deutung: Krystallsystem monoklin; Ebene der optischen Achsen parallel

der Symmetrieebene; die Fläche, nach der die Krystalle tafelförmig sind, kann gedeutet werden als Querfläche 100; die kürzere Rechteckkante entspricht der *b*-Achse, die längere der *c*-Achse; an einem Pulverpräparat konnte man sich überzeugen, daß ein auf die Kante gestelltes Täfelchen eine Auslöschungsschiefe von zirka 45° erkennen ließ, was mit der Beobachtung über die Größe des Achsenwinkels übereinstimmt.

Verseifung des *m*-Oxyoxanilids und der Verbindung 4. ($C_{14}H_{12}O_3N_2$)— H_2O . 2 g (1 Mol) *m*-Oxyoxanilid wurden mit $29 \cdot 7 \text{ cm}^3$ alkoholischer Kalilauge (2 Mol) und $30 \cdot 3 \text{ cm}^3$ Alkohol 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. (Beim Kochen von 1 Mol Substanz mit 1 Mol Alkali war nahezu keine Verseifung eingetreten, das Phenolat erweist sich daher als beständig.) Beim Abkühlen hatte sich eine krystallisierte, in Wasser leicht lösliche Verbindung abgeschieden, die sich als oxanilsaures Kali erwies (Zerlegung des Salzes, Abscheiden der Säure, die den Schmelzpunkt der Oxanilsäure, 149° , zeigt und beim Kochen mit konzentriertem Alkali in Anilin und Oxalsäure zerfällt). Die von den Krystallen abfiltrierte Lösung gab beim Verdünnen mit Wasser einen Niederschlag, der einen kleinen Teil unverseifter Substanz darstellte. Oxalsäure ließ sich nirgends nachweisen. Die mit Wasser noch weiter verdünnte Lösung wurde durch Ausäthern unter Zusatz von Säure, dann von Soda in Spaltsäuren und Spaltbasen geschieden.

Das erhaltene Gemisch von Spaltsäuren war frei von *m*-Amidophenol und wurde sofort mit konzentrierter Natronlauge im Dampfstrom gekocht.

Im Destillat war reichlich Anilin nachweisbar; die rückständige Lösung wurde heiß mit Kohlensäure gesättigt, hernach mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ reichliche Mengen *m*-Amidophenol, das nach zweimaligem Umlösen aus heißem Toluol den richtigen Schmelzpunkt (121 bis 122°) zeigte. Nunmehr war auch Oxalsäure nachweisbar.

Somit ist sowohl *m*-Oxyoxanilsäure als Oxanilsäure entstanden.

Die Basen wurden ebenfalls im Dampfstrom getrennt und sowohl Anilin als *m*-Amidophenol nachgewiesen.

Somit spaltet das *m*-Oxyoxanilid doppelseitig in beide möglichen Oxaminsäuren und Basen. Sekundäre Spaltreaktionen treten nicht ein.

Eine Totalverseifung der komplexen Verbindung mit konzentrierter Natronlauge ergab als einzige Spaltprodukte: Anilin, *m*-Amidophenol und Oxalsäure.

Eine partielle Verseifung durch Kochen von 1 Mol Substanz mit 8 Mol Kali in der gewohnten Verdünnung lieferte neben etwas *m*-Oxyoxanilid dieselben Spaltprodukte wie das einfache Phenol. Das hier ebenfalls auskrystallisierte oxanilsaure Kali wurde noch ins Silbersalz übergeführt.

0·1904 g Silbersalz (aus heißem Wasser umgelöst und bei 105° getrocknet) gaben 0·0752 g Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für oxanilsaures Silber
Ag	39·50	39·68
