

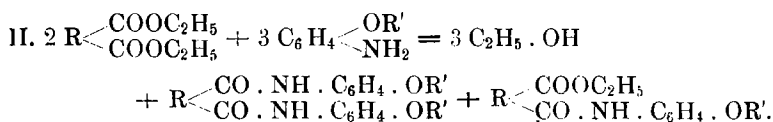
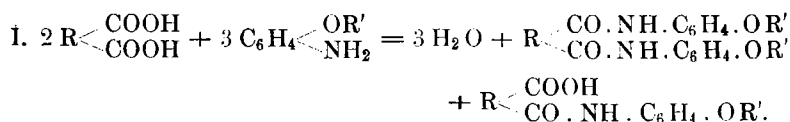
Mittheilungen.

61. A. Piutti und R. Piccoli: Ueber die Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf *p*-Amidophenol und dessen Aether.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Vor ca. einem Jahre erschien im »Archiv der Pharmacie« (Bd. 233, S. 620) eine Abhandlung von Hrn. Wirths über die Einwirkung der zweibasischen Säuren und deren Ester auf *p*-Amidophenol und seine Methyl- und Aethyl-Derivate.

Der Verfasser erwähnt zwar, obwohl sehr unvollständig, einige der verschiedenen Veröffentlichungen¹⁾, welche in hiesigem Laboratorium über denselben Gegenstand schon früher gemacht worden waren; aber er bemerkt nicht, dass bei den Derivaten der Oxalsäure seine Resultate in wesentlichem Widerspruch mit den von Castellaneta sich befinden. Letzterer hatte gefunden, dass bei Oxalsäure und Malonsäure, sowie bei deren Estern, kein Imid, sondern ein disubstituirtes Diamid und ein substituirtes Monoamid sich bilden, nach den Gleichungen:



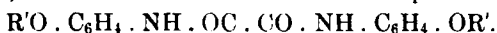
Hr. Wirths behauptet dagegen, bei molekularen Mengen von Oxalester und *p*-Amidophenol im geschlossenen Rohre, nicht nur das Diamid bekommen zu haben, sondern auch das substituirte Imid, das heisst Oxalyl-*p*-Amidophenol, und die Methyl- und Aethyl-derivate.

Es war aber auffallend, dass die von Wirths beschriebenen Producte dieselben Eigenschaften wie die von Castellaneta erhaltenen Verbindungen besaßen. Diese Thatsache führte uns, da wir neuerdings Gelegenheit hatten, auf die Reaction zurückzukommen, zur Wiederholung der Versuche über Einwirkung des Oxalesters auf *p*-Amidophenole.

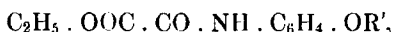
Wir konnten so nur die Resultate von Hrn. Castellaneta bestätigen, denn wir erhielten bei unseren zahlreichen Operationen stets folgende drei Producte: ein erstes (in beträchtlicher Menge) in Wasser,

¹⁾ Piutti. Gazz. chim. 16, 251 und diese Berichte 19, R. 696. — R. Accad. Scienze fis. e Mat. Napoli F. 3, 1893. — Gazz. chim. 25, p. II, 1895. — Castellaneta, Orosi, Settembre 1893. — Gazz. chim. 25, p. II, 1895.

Alkohol und Eisessig unlöslich (oder fast unlöslich), mit hohem Schmelzpunkt, einem disubstituirten Oxamid entsprechend:



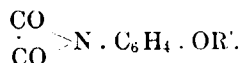
Dann ein zweites, in heissem Wasser, Alkohol und Essigsäure löslich, dem Ester der substituirten Oxaminsäure entsprechend:



und ein drittes (besonders aus Phenetidin), welches in der Mutterlauge sich befindet und der Zusammensetzung einer substituirten Oxaminsäure entspricht¹⁾:



In keinem Falle konnten wir jedoch die Abkömmlinge des Oximids erhalten:

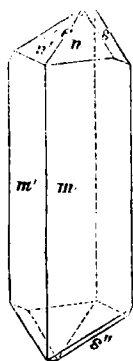


Wir theilen in dieser Abhandlung die Resultate mehrerer, genau nach den Angaben von Hrn. Wirths ausgeführten Versuche mit und fügen einige Beweise hinzu, um die Zusammensetzung der von ihm als Oximide betrachteten Verbindungen festzustellen, und überdies deren krystallographische Bestimmungen, von Hrn. Prof. Scacchi ausgeführt, um jeden Zweifel an der Identität dieser Substanzen zu beseitigen.

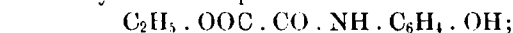
I. Einwirkung des Oxalesters auf *p*-Amidophenol.

Diäthylloxalsäureester und *p*-Amidophenol werden in molekularen Mengen in zugeschmolzenem Rohre bei 160° eine Stunde lang erhitzt.

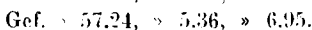
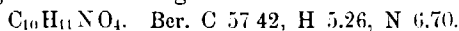
Fig. 1. Aus dem Reactionsproduct bekommt man eine in Alkohol, heissem Wasser und Essigsäure lösliche Substanz, welche bei 184–185° schmilzt und, der Analyse nach, der Zusammensetzung des *p*-Oxyphenyloxaminsäureäthylesters entspricht:



p-Oxyphenyl-
oxaminsäure-
äthylester



denn 0.2685 g Substanz gaben 0.5635 g CO₂ und 0.1296 g Wasser und 0.1811 g gaben nach der Methode von Kjeldahl 12.6 mg Stickstoff:



Dieser Ester bildet durchsichtige, glasglänzende, rhombische, sehr lange Prismen, manchmal Nadeln.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 0.81902 : 1 : 0.65750.$$

$$\beta = 84^\circ 23'.$$

¹⁾ Die Bildung dieser Säure wurde festgestellt durch Analysen und durch Vergleichung mit den von Castellanea beschriebenen Säuren.

Beobachtete Formen: $a = (100)$, $m = (110)$, $n = (112)$, $s = (011)$, $e = (102)$, die letzte nur als Spaltungsfläche gefunden.

Gefundene Combinationen: mns , Fig. 1, $mnsa$.

Gefundene Zone: $[m'ns]$.

| Winkel | berechnet | Mittel | gemessen n | Grenzen |
|--------------------------|------------------|------------------|------------|-----------------------------------|
| $mm' = 110 : \bar{1}10$ | — | $78^{\circ} 22'$ | 8 | $78^{\circ} 13' - 78^{\circ} 32'$ |
| $am = 100 : 110$ | $39^{\circ} 11'$ | $39^{\circ} 20'$ | 1 | — |
| $mn = 110 : 112$ | — | $59^{\circ} 14'$ | 4 | $59^{\circ} 11' - 59^{\circ} 17'$ |
| $m''s = \bar{1}10 : 011$ | $73^{\circ} 35'$ | $74^{\circ} 04'$ | 1 | — |
| $m''n = \bar{1}10 : 112$ | — | $98^{\circ} 56'$ | 4 | $98^{\circ} 55' - 98^{\circ} 58'$ |
| $ms = 110 : 011$ | $65^{\circ} 50'$ | $65^{\circ} 44'$ | 1 | — |
| $nn' = 112 : 1\bar{1}2$ | $32^{\circ} 45'$ | $32^{\circ} 56'$ | 1 | — |

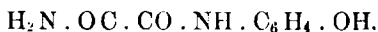
Die Krystalle sind sehr selten deutlich ausgebildet und zeigen Flächen, welche nicht genau gemessen werden können. Von einer grossen Zahl von untersuchten Krystallen wurden nur die oben angegebenen Messungen bekommen; die abgeleiteten Constanten sind deshalb nur als annähernde zu betrachten. Die besten Reflexe werden von den Flächen m gegeben.

Spaltbarkeit sehr leicht, aber wenig deutlich nach $e (= 112)$, nicht als Fläche in den Krystallen gefunden.

Das Symbol ergibt sich aus dem Winkel $me = 110 : 102$, berechnet $69^{\circ} 40'$ und gemessen $69^{\circ} 46'$ (Mittel von 7 Messungen zwischen $69^{\circ} 05'$ und $70^{\circ} 27'$ schwankend) und aus dem Vorhandensein dieser Fläche in der Zone $[nn']$.

Auf den Flächen m wurden optische Auslöschungen gefunden, welche gegen ihre Combinationskanten schief sind.

Die Zusammensetzung dieses Esters wird leicht nachgewiesen, indem er mit concentrirter Salzsäure in geschlossenem Rohre bei 100° in *p*-Amidophenol, Oxalsäure und Chloräthyl gespalten wird. Mit concentrirtem Ammoniak bildet sich das *p*-Oxyphenyloxamid:



Diese Substanz besteht aus feinen, farblosen, bei ca. 266° unter Zersetzung sublimirbaren Nadeln.

0.1645 g Subst. : 25.7 mg N.

$C_8H_8N_2O_3$. Ber. N 15.55. Gef. 15.62.

Der in Alkohol und Essigsäure unlösliche und von Wirths als Oxalyl-*p*-Amidophenol betrachtete Theil des Reactionsproductes ist

nichts anderes, als das schon von Castellaneta beschriebene Di-*p*-Oxyphenyloxamid, welches über 280° sublimirt und auf Platinblech schmilzt.

0.2305 g Sbst.: 0.5226 g CO₂, 0.0986 g H₂O.

0.1742 g Sbst.: 17.5 mg N.

C₁₄H₁₂N₂O₄. Ber. C 61.76, H 4.41, N 10.29.

Gef. » 61.83, » 4.74, » 10.04.

II. Einwirkung des Oxalesters auf *p*-Anisidin.

Das auf dieselbe Methode erhaltene Reactionsproduct wird mit kochendem Wasser erschöpft, aus welchem der *p*-Methoxyphenyloxaminsäureester in langen, weissen Nadeln krystallisirt.

0.2427 g Sbst.: 0.5266 g CO₂, 0.1318 g H₂O.

0.1698 g Sbst.: 11 mg N.

Fig. 2.

C₁₁H₁₃NO₄. Ber. C 59.19, H 5.83, N 6.27.

Gef. » 59.13, » 6.03, » 6.47.

Dieser Ester schmilzt bei 108–109°, löst sich in kochendem Wasser, Essigsäure und Alkohol, aus welchem er sich als glänzende, farblose und zusammengedrückte Prismen ausscheidet.

Krystallsystem: Triklin.

$a : b : c = 1.61646 : 1 : 1.19475$.

$\alpha = 95^\circ 44' 54''$, $\beta = 86^\circ 08' 15''$, $\gamma = 96^\circ 18' 43''$.

Beobachtete Formen: $a = (100)$, $b = (010)$, $c = (001)$, $d = (011)$, $e = (101)$, $m = (110)$, $s = (2\bar{1}0)$.

Gefundene Combinationen: $abcd$, $abcde$,

$abcdems$ (Fig. 2).

p-Methoxyphenyloxaminsäureäthylester.

Gefundene Zonen: $[aec]$, $[basm]$, $[bdc]$, $[dem]$.

| Winkel | berechnet | Mittel | gemessen n | Grenzen |
|------------------------|-----------|---------|------------|-------------------|
| $ac = 100 : 001$ | — | 93° 16' | 6 | 93° 04' — 93° 24' |
| $ce = 001 : 101$ | 37° 38' | 37° 39' | 2 | 37° 16' — 38° 02' |
| $ab = 100 : 010$ | — | 84° 02' | 5 | 83° 52' — 84° 16' |
| $as = 100 : 2\bar{1}0$ | 41° 21' | 41° 22' | 4 | 41° 14' — 41° 32' |
| $am = 100 : 1\bar{1}0$ | — | 62° 43' | 5 | 62° 07' — 62° 54' |
| $bc = 010 : 001$ | — | 84° 38' | 6 | 84° 28' — 84° 43' |
| $cd = 001 : 011$ | 47° 02' | 47° 02' | 3 | 46° 59' — 47° 05' |
| $bd = 010 : 011$ | — | 37° 36' | 5 | 37° 29' — 37° 56' |
| $dm = 011 : 1\bar{1}0$ | 46° 45' | 46° 43' | 1 | — |
| $de = 011 : 101$ | 53° 56' | 54° 02' | 1 | — |
| $em = 101 : 1\bar{1}0$ | 79° 19' | 79° 24' | 2 | 79° 17' — 79° 31' |
| $be = 010 : 101$ | 81° 54' | 81° 59' | 1 | — |
| $ds' = 011 : 210$ | 60° 30' | 60° 44' | 1 | — |
| $es = 101 : 210$ | 68° 20' | 68° 39' | 1 | — |
| $ad = 100 : 011$ | 87° 37' | 87° 47' | 5 | 87° 35' — 88° 02' |

Die Krystalle sind gewöhnlich von den Flächen a , b , d , e , e begrenzt, von denen die erste immer die grösste ist, während von den beiden letzteren die eine grösser oder kleiner als die andere sein kann.

Die anderen zwei Flächen m und s erscheinen weniger oft und sind kaum sichtbar. Die besten Reflexe am Goniometer werden von den Flächen a , b , c , d gegeben.

Die Spaltbarkeit ist ziemlich leicht und parallel zu a .

Auf den Flächen a und b findet man optische Auslöschungen, welche gegen ihre Combinationskanten schief sind. Im convergenten Licht bemerkt man die Trace einer optischen Axe, die circa 32^0 (gelbes Licht) gegen die Normale derselben Fläche geneigt ist.

Der p -Methoxyphenyloxaminsäureester, dessen Zusammensetzung aus den Spaltungsproducten mit concentrirter Salzsäure und Kalilauge sich ergibt, liefert mit concentrirtem Ammoniak p -Methoxyphenyloxamid,



welches wenig in heissem Wasser, aber leicht in Alkohol löslich ist, aus dem es sich in weissen, bei 241^0 schmelzenden Flocken abscheidet.

16.37 g Sbst.: 23.2 mg N.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.17.

III. Einwirkung von Oxalester auf p -Phenetidin.

Auch bei dieser Reaction, in der üblichen Weise ausgeführt, bekommt man aus dem wässrigen Auszug den p -Aethoxyphenyloxaminsäureester in grossen, glänzenden, hexagonalen Lamellen, welche bei $108 - 110^0$ schmelzen und in heissem Wasser, Alkohol und Essigsäure löslich sind.

0.2470 g Sbst.: 0.5501 g CO_2 und 0.1438 g H_2O .

0.2452 g Sbst.: 14.85 mg N.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Ber. C 60.75, H 6.32, N 5.90.

Gef. » 60.74, » 6.46, » 6.05.

Krystallsystem: Monoklin.

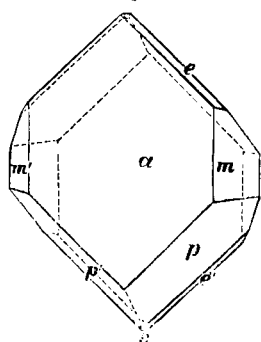
$a : b : c = 1.32727 : 1 : 0.95580$.

Beobachtete Formen: $a = (100)$, $b = (010)$, $m = (110)$, $e = (011)$, $s = (10\bar{2})$, $u = (211)$, $p = (11\bar{1})$.

Gefundene Combinationen: apm , $apme$, $apmes$ (Fig. 3), $apmesnb$.

Gefundene Zonen: $[amb]$, $[nme'']$, $[pe''n'']$, $[p'se']$, $[rbe'']$.

Fig. 3.



p -Aethoxyphenyloxaminsäureäthylester.

| Winkel | berechnet | Mittel | gemessen n | Grenzen. |
|---------------------------------------|-----------|---------|------------|---------------|
| a m = 100 : 110 | 52°59' | 52°59' | 7 | 52°41'—53°12' |
| b m = 010 : 110 | 37°01' | 36°59' | 2 | 36°50'—37°08' |
| mm'' = 110 : $\bar{1}10$ | — | 74°02' | 11 | 73°54'—74°12' |
| pn'' = $11\bar{1} : \bar{2}1\bar{1}$ | 73°10' | 73°11' | 1 | — |
| pe'' = $11\bar{1} : 01\bar{1}$ | 27°51' | 27°52' | 9 | 27°36'—28°07' |
| ap = 100 : $11\bar{1}$ | 63°47' | 63°43' | 9 | 63°28'—63°59' |
| ae = 100 : 011 | 88°22' | 87°59' | 1 | — |
| as = 100 : $10\bar{2}$ | 72°12' | 72°09' | 2 | 72°04'—72°14' |
| em'' = 011 : $\bar{1}10$ | — | 57°42' | 6 | 57°19'—57°52' |
| en' = 011 : $2\bar{1}1$ | 87°03' | 87°05' | 1 | — |
| mp = 110 : $11\bar{1}$ | 40°27' | 40°31' | 4 | 40°23'—40°37' |
| em = 011 : 110 | 55°21' | 55°24' | 6 | 55°10'—55°33' |
| mp'' = 110 : $\bar{1}11$ | 76°47' | 76°50' | 2 | 76°42'—76°58' |
| ee' = 011 : $01\bar{1}$ | — | 87°22' | 7 | 87°20'—87°31' |
| be = 010 : 011 | 46°19' | 46°23' | 1 | — |
| p'n'' = $11\bar{1} : \bar{2}1\bar{1}$ | 107°10' | 107°16' | 1 | — |
| ps = $11\bar{1} : 10\bar{2}$ | 41°11' | 41°17' | 4 | 40°59'—41°32' |
| e''s = 011 : $10\bar{2}$ | 47°12' | 47°08' | 1 | — |
| p'e'' = $11\bar{1} : 01\bar{1}$ | 88°24' | 88°20' | 5 | 88°09'—88°28' |
| pp' = $11\bar{1} : \bar{1}1\bar{1}$ | 76°36' | 76°39' | 4 | 76°29'—76°59' |

Die Flächen a, m und p sind immer vorhanden und die erste derselben ist die grösste: die Flächen b, s und n erschienen selten und sind stets sehr klein. Die Flächen, welche die besten Messungen am Goniometer geben, sind m und e. Die a und p, obwohl sehr glänzend, zeigen an ihrer Oberfläche kleine Unregelmässigkeiten und geben deshalb wenig deutliche Reflexe.

Die Spaltbarkeit ist nicht beobachtet worden. Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zu der Symmetrieebene. Die spitze Bissextrix befindet sich in der Symmetrieebene und ist mit ca. 72° (gelbes Licht) zu der Axe c im stumpfen Winkel β geneigt. Auf der Fläche a bemerkt man nur den centralen Theil der Interferenzfigur.

Der *p*-Aethoxyphenyloxaminsäureester wurde wie die vorigen Ester erkannt. Mit alkoholischem Ammoniak giebt er *p*-Aethoxyphenyloxamid:



welches sich als weisse, in kochendem Alkohol lösliche und bei 241.5° schmelzende Flocken ausscheidet.

0.1186 g Sbst.: 21.4 mg N.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. N 13.46, Gef. 13.49.

Zum Schluss sei Folgendes bemerkt: die Verbindungen von Hrn. Wirths

| beschrieben als | sind dagegen |
|--|--|
| Oxalyl- <i>p</i> -Amidophenol | Di- <i>p</i> -Oxyphenyloxamid |
| $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH, bei } 350^0 \text{ unschm.} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \end{array}$, subl. über 280^0 . |
| Oxalyl- <i>p</i> -Anisidin | <i>p</i> -Methoxyphenyloxaminsäureäthylester |
| $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3. \text{ Schmp. } 115^0. \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3. \\ \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Schmp. } 108 - 109^0. \end{array}$ |
| Oxalyl- <i>p</i> -Phenetidin | <i>p</i> -Aethoxyphenyloxaminsäureäthylester |
| $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5. \text{ Schmp. } 110^0. \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5. \\ \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Schmp. } 109 - 110^0. \end{array}$ |

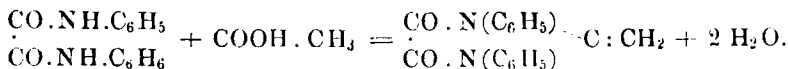
Neapel. Instituto di Chimica farmaceutica e tossicologica. Università.

62. H. v. Pechmann und Wilhelm Schmitz: Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Anilide zweibasischer Säuren.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Oxanilid reagirt, wenn es anhaltend mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht wird, im Sinne der Gleichung:



Die dabei entstehende Verbindung, welche kürzlich als Vinylidenoxanilid¹⁾ beschrieben wurde, enthält einen Glyoxalinring, also ein fünfgliedriges Ringsystem mit zwei Stickstoffatomen, eine Auffassung, welche durch das Verhalten der Verbindung in jeder Beziehung bestätigt wird.

Die folgenden Versuche wurden zur Entscheidung der Frage angestellt, ob die Anilide anderer zweibasischer Säuren unter den vorgenannten Bedingungen ebenfalls unter Bildung von cyclischen Complexen reagiren. Carbanilid könnte so zu einem zwei Stickstoff-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2791.