

in Dibromresorcin und Dibromdioxybenzoylbenzoësäure offenbar analoger Vorgang.

Charakteristisch ist das Verhalten dieses Homoëosins gegen Natriumamalgam und Wasser, wobei es sich völlig wie Eosin<sup>1)</sup> verhält. Längere Einwirkung ergibt eine farblose Lösung, ein Tropfen Kaliumpermanganat ruft aber sofort Braunfärbung und dunkelgrüne Fluorescenz hervor. Die Bromverbindung wird also, ebenso wie Eosin, durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung zugleich entbromt und zu Phtalin reducirt.

Braunschweig. Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

#### 498. Richard Meyer und Alb. Seeliger: Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidokörper.

[Mitgetheilt von Richard Meyer.]

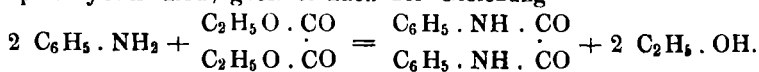
(Eingeg. am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn E. Täuber.)

Bei Gelegenheit von Versuchen über die Constitution eines vor 22 Jahren von de Aguiar dargestellten rothen Condensationsproductes aus 1,8-Naphtylendiamin und Oxaläther, über welche ich bald zu berichten hoffe, erschien es mir wünschenswerth, die Reaktionsverhältnisse des genannten Esters gegen aromatische Amine kennen zu lernen. Auf meinen Wunsch hat deshalb Herr Alb. Seeliger die folgenden Versuche angestellt. Dieselben führten zu dem Ergebnisse, dass Aethyloxalat mit aromatischen Aminen ebenso leicht unter Abspaltung von Alkohol reagirt wie mit Ammoniak: es entstehen substituirte Oxamide, deren Natur aber wesentlich von dem Charakter der reagirenden Amine abhängt.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich sehr einfach: die Amine wurden in etwa der zehnfachen Menge Oxaläther gelöst bezw., sofern sie flüssig, damit gemischt, und die Flüssigkeit ein bis zwei Stunden im Sieden gehalten. Meist schieden sich dann schon in der Hitze die im Oxaläther sehr schwer löslichen Reactionsproducte aus; da sie alle gut krystallisiren, so bot ihre Reinigung keine Schwierigkeiten. Im Gegensatz zu dem Producte aus 1,8-Naphtylendiamin sind die erhaltenen Körper sämmtlich farblos.

##### Anilin und Oxaläther.

Das Reactionsproduct erwies sich als das längst bekannte Diphenyloxamid, gebildet nach der Gleichung

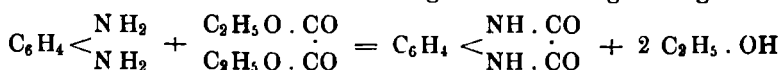


<sup>1)</sup> A. Baeyer, diese Berichte 8, 146.

Es wurde aus Benzol in kleinen Schuppen vom Schmp. 245° erhalten. Bei den charakteristischen Eigenschaften des Körpers erschien eine Analyse nicht nöthig. Die Bildung aus Anilin und Oxaläther erfolgt so glatt, dass sie als bequeme Darstellung dienen kann.

#### *o*-Phenylendiamin und Oxaläther.

In diesem Falle hatte sich die folgende Umsetzung vollzogen:



Das so entstandene *o*-Phenylenoxamid wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, oder aus Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, in langen, glänzenden Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: C 59.26, H 3.70, N 17.28.

Gef. » » 59.27, » 3.67, » 17.38, 17.33.

*o*-Phenylenoxamid besitzt keinen Schmelzpunkt: im Röhrchen erhitzt, bleibt es unverändert, bis es sich bei hoher Temperatur zersetzt. Aether, Aceton, Benzol, Xylol lösen es nicht merklich, dagegen nehmen Petroleumbenzin, sowie Methyl- und Amylalkohol bei Siedehitze reichlichere Mengen auf und liefern beim Erkalten hübsche Krystalle. — Der Körper hat schwach saure Eigenschaften: er löst sich leicht in verdünnten wässerigen Alkalien; aus diesen Lösungen wird er durch Säuren — auch Kohlensäure — unverändert wieder abgeschieden (s. w. u.).

#### *o*-Toluyldiamin und Oxaläther.

Bei der Einwirkung von *o*-Toluyldiamin ( $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$ ) auf Oxaläther wurde ein der Phenylenverbindung vollkommen analoges *o*-Toluylenoxamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ & \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$ , erhalten. Es schießt aus der heissen alkoholischen, durch Thierkohle entfärbten Lösung in Nadeln an.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ :

Procente: C 61.36, H 4.55, N 15.91.

Gef. » » 61.34, » 4.44, » 16.06, 15.78, 15.91.

Auch das *o*-Toluylenoxamid zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. In Aether, Aceton, Petroleumbenzin und Benzol ist es kaum löslich, etwas leichter in Chloroform, Essigäther, Ligroin und Xylol; dagegen kann es aus kochendem Wasser, Methyl- und Amylalkohol umkrystallisirt werden. Gegen Alkali verhält es sich wie *o*-Phenylenoxamid; die dritte der obigen Stickstoffbestimmungen wurde mit einem Präparate ausgeführt, welches in Natronlange gelöst und durch Kohlensäure wieder ausgefällt worden war.

*m*-Phenylendiamin und Oxaläther.

*m*-Phenylendiamin<sup>1)</sup> reagirt mit Oxaläther in folgendem Sinne:  

$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NHCO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}.$$

Der so gebildete *m*-Phenylendioxaminsäurerester wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem wässerigen Alkohol unter Anwendung von Thierkohle in kleinen Krystallnadelchen erhalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ .

Procente: C 54.54, H 5.19, N 9.09.

Gef. » » 54.40, » 5.30, » 9.56.

Der Ester schmilzt bei 154°; er löst sich leicht in den meisten Lösungsmitteln, so auch in kochendem Wasser; am wenigsten in Ligroin und Petroleumbenzin. — Von verdünnten wässerigen Alkalien wird er schon bei gewöhnlicher Temperatur momentan verseift. Aus der entstandenen Lösung scheiden Säuren die freie *m*-Phenylendioxaminsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHCOCOOH})_2$ , ab. Diese kann aus Methyl-, Aethyl- oder Amylalkohol schön krystallisirt erhalten werden, während sie in Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, Xylol und Ligroin nur wenig löslich ist. Sie schmilzt unter vorheriger Sinterung und theilweiser Zersetzung bei 225–230°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$ .

Procente: C 47.62, H 3.17, N 11.11.

Gef. » » 47.9, 47.8, » 3.24, 3.27, » 11.03.

Auch durch Ammoniak wird der *m*-Phenylendioxaminsäurerester augenblicklich verseift, unter Bildung von *m*-Phenylendioxamid,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHCOCO} \cdot \text{NH}_2)_2$ . Dasselbe scheidet sich sofort als weisses krystallinisches Pulver aus, wenn eine heisse alkoholische Lösung des Esters mit wässrigem Ammoniak versetzt wird. Der Körper, welcher unter dem Mikroskop als Aggregat feiner Nadelchen erscheint, schmilzt bei 290°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er unlöslich, dagegen löst er sich in heisser Natronlauge unter Abspaltung von Ammoniak, sowie in concentrirten Säuren; aus letzteren Lösungen wird er durch Wasser wieder ausgefällt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ .

Procente: C 48.00, H 4.00, N 22.4.

Gef. » » 47.88, » 4.05, » 22.12.

*p*-Phenylendiamin und Oxaläther.

Die Umsetzung von *p*-Phenylendiamin entspricht genau derjenigen des *m*-Diamins und führt zu dem

*p*-Phenylendioxaminsäureester,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ .

Er wird aus siedendem Alkohol in farblosen Krystallen erhalten; Schmp. 215°.

<sup>1)</sup> Die Darstellung der freien Base gelang am besten durch Destillation des Chlorhydrates mit der doppelten Menge trockener Soda aus Glasretorten.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{16}N_2O_6$ .

Procente: C 54.54, H 5.19, N 9.09.

Gef. » » 54.19, » 5.00, » 9.33.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht der Körper der isomeren *m*-Verbindung; auch wird er durch fixe Alkalien und Ammoniak ebenso leicht verseift wie diese.

*p*-Phenylendioxaminsäure,  $C_6H_4(NH.CO.COOH)_2$ .

Fügt man zu dem in Wasser suspendirten Ester vorsichtig Natronlauge, so erfolgt momentan Lösung; aber schon nach wenigen Secunden scheidet sich ein starker krystallinischer Niederschlag aus, dessen Menge sich allmählich noch vermehrt. Er erwies sich als das in kaltem Wasser fast unlösliche Natriumsalz der *p*-Phenylendioxaminsäure. Dasselbe lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und fällt beim Erkalten, besser nach Zusatz von etwas Alkohol, in mikroskopischen Nadelchen aus.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8N_2O_6Na_2$ .

Procente: Na 15.54.

Gef. » » 15.45.

*p*-Phenylendioxamid,  $C_6H_4(NH.CO.CONH_2)_2$ ,

wird aus dem *p*-Ester genau so erhalten wie die isomere Verbindung aus dem *m*-Ester. Es bildet ein fein krystallinisches Pulver, welches bei  $310^{\circ}$  noch nicht schmilzt und von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht merklich aufgenommen wird. Gegen concentrirte Säure und Alkalilauge verhält er sich analog der *m*-Verbindung.

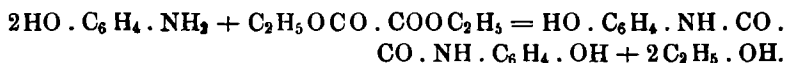
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}N_4O_4$ .

Procente: C 48.00, H 4.00, N 22.4.

Gef. » » 48.00, » 4.01, » 22.57.

*o*-Amidophenol und Oxaläther.

Es schien von Interesse, auch die Einwirkung der Amidophenole auf Oxaläther kennen zu lernen, da hier möglicherweise neben der Amido- auch die Hydroxyl-Gruppe in Reaction treten konnte. Der Versuch hat gezeigt, dass dies nicht der Fall ist; die Umsetzung von Oxaläther und *o*-Amidophenol erfolgt im Sinne der Gleichung:



Die Ausführung des Versuches gestaltete sich ähnlich den früheren. Es war aber nöthig, ein aus dem Chlorhydrat frisch abgeschiedenes Amidophenol zu verwenden, da ein älteres käufliches, dunkel gefärbtes Präparat unbefriedigende Ergebnisse lieferte. Das *o*-Dioxydiphenyl-oxamid, welches sich aus der Oxalätherlösung reichlich ausscheidet, wurde aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt und so in goldbraunen Blättchen vom Schmp.  $280-282^{\circ}$  erhalten. Es ist in heissem Methyl-

Aethyl- und Amylalkohol ziemlich löslich, Benzol und Xylol nehmen es nur wenig, Ligroin, Petroleumbenzin, Aether und Essigäther kaum merklich auf. In Alkalien löst es sich mit gelber, in heissen verdünnten Säuren mit rother Farbe.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O_4$ .

Procente: C 61.76, H 4.41, N 10.29.

Gef. » » 61.83, 61.50, » 3.84, 4.57, » 10.41, 10.32.

Die Analysen stimmen annähernd auch auf einen Körper  $C_6H_4<\overset{NH}{O}>CO$ , dessen Bildung aber unter Abspaltung von Kohlenoxyd erfolgen müsste und wohl durchaus unwahrscheinlich ist. (Für einen solchen berechnet sich C 62.22, H 3.70, N 10.37).

Ein dem besprochenen isomeres *p*-Dioxydiphenyloxamid hat kürzlich E. Castellaneta durch Einwirkung von Oxaläther auf *p*-Amidophenol erhalten<sup>1)</sup>.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde das *o*-Dioxydiphenyloxamid in das

Diacetat,  $C_2H_3O \cdot OC_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4O \cdot OC_2H_3$  übergeführt. Dasselbe scheidet sich beim Eingiessen der heissen Lösung in viel kaltes Wasser in Blättchen ab; es wurde aus Aceton umkrystallisirt, in dem es leicht löslich ist. Auch Holzgeist, Aethyl- und Amylalkohol, Essigäther, Benzol, Xylol, Ligroin lösen es leicht, während Aether und Petroleumbenzin nur wenig davon aufnehmen. Schmp. 201°.

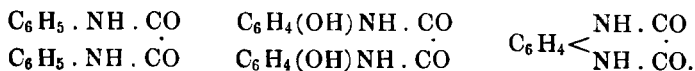
Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}N_2O_6$ .

Procente: C 60.67, H 4.49, N 7.87.

Gef. » » 60.69, » 4.81, » 8.12.

Nach dem passiven Verhalten der Hydroxylgruppe in den Amidophenolen war anzunehmen, dass einfache Phenole mit Oxaläther überhaupt nicht reagiren würden. Dieser Schluss wurde in der That am Phenol und den drei Dioxybenzolen durch den Versuch bestätigt.

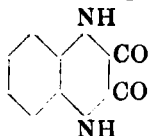
Die vorstehend mitgetheilten Versuche haben eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung im Verhalten der primären Monamine, der Amidophenole und der *o*-Diamine ergeben; diese lieferten Reactionsproducte der folgenden Typen:



Aus den *m*- und *p*-Diaminen dagegen entstehen Körper vom Typus  $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot COOC_2H_5)_2$ .

<sup>1)</sup> Gazz. Chim. 25, 2, 527; diese Berichte 20, Ref 299.

Das abweichende Verhalten der *o*-Diamine gegenüber den isomeren Basen hat offenbar seinen Grund darin, dass die ersteren zur Bildung eines Sechsringes Veranlassung geben:



was bei den *m*- und *p*-Diaminen ausgeschlossen ist<sup>1)</sup>. Man könnte vielleicht erwarten, dass diese mit Oxaläther zu complicirteren Ring-systemen,  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} NH & CO & CO & NH \\ NH & CO & CO & NH \end{smallmatrix} > C_6H_4$  zusammentreten, doch dürften solche aus stereochemischen Gründen wohl nicht existenzfähig sein.

Braunschweig, Technische Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

#### 499. Edmund O. von Lippmann: Ueber stickstoffhaltige Bestandtheile aus Rübensäften.

(Eingegangen am 31. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Schotten.)

Die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Rüben und Rübensäfte sind bisher nicht allzu oft Gegenstand chemischer Forschung gewesen, und nur eine ziemlich beschränkte Zahl solcher Substanzen findet sich in der Literatur erwähnt und mehr oder weniger genau charakterisirt, nämlich das Asparagin und Glutamin nebst den ihnen entstammenden Säuren, das Betaïn und Cholin<sup>2)</sup>, das Leucin und Tyrosin<sup>3)</sup>, die Glutaminsäure oder Pyroglutaminsäure<sup>4)</sup>, die Citrazinsäure<sup>5)</sup>, das Lecithin<sup>6)</sup> und das Legumin<sup>7)</sup>. Gelegentlich der Beschreibung des Lecithins habe ich bereits erwähnt, »dass in der Rübe noch andere phosphorhaltige Stoffe vorhanden sind, welche aus dem mit Wasser, Alkohol und Aether erschöpften Zellgewebe durch Alkalien ausge-

<sup>1)</sup> Vor längerer Zeit hat allerdings O. Klusemann angegeben (diese Berichte 7, 1263), aus *m*-Phenylendiamin und Oxaläther einen Körper  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} > C_2O_2$  erhalten zu haben; er konnte ihn aber nicht reinigen, und seine Angaben sind mit unseren Erfahrungen kaum in Einklang zu bringen.

<sup>2)</sup> s. meine Mittheilung, diese Berichte 20, 3201. Z. f. Rübenzucker-Ind. 38, 68.

<sup>3)</sup> Otto, diese Berichte 17, 2835 und Z. 33, 158.

<sup>4)</sup> Otto, diese Berichte 17, Ref. 171.

<sup>5)</sup> Otto, diese Berichte 26, 3061.

<sup>6)</sup> s. unter 2).

<sup>7)</sup> Michaelis, Z. 5, 61 und 209; 7, 62.