

**263. Aug. Bischler und F. J. Howell: Zur Kenntniss der Phenmiazinderivate.**

[III. Mittheilung: Phen- $\beta$ -alkyl- $\alpha$ -methylmiazine.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

In der vorangehenden Abhandlung ist von dem einen von uns mit Ed. Burkart das aus dem Acetyl-*o*-amidoacetophenon entstehende Phendimethylmiazin beschrieben worden. Ed. Burkart war verhindert an weiterem gemeinschaftlichen Arbeiten theilzunehmen. Wir haben dies Thema wieder aufgenommen und lassen die Beschreibung der von uns bei der Condensation der Acidylderivate des *o*-Amidoacetophenons mit alkoholischem Ammoniak erhaltenen Resultate folgen.

Zunächst noch einiges über das Phendimethylmiazin und seine Derivate.

Das Phendimethylmiazin ist ein fast farbloses, bei 249° siedendes Oel. Spec. Gew. bei 16° = 1.0980.

Dampfdichte-Bestimmung nach V. Meyer.

Ber. für  $C_{10}H_{10}N_2$ .

D 5.48,

Gef. » 5.21, 5.25.

Salzsaures Salz,  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl$ .

Dieses Salz wird beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung des Miazins als weisses voluminöses Pulver gefällt. An der Luft zerfliesst dasselbe sofort und wird klebrig. Nach längerem Verweilen im Exsiccator über Aetzkali nimmt es ein glasartiges Aussehen an.

Für die Chlorbestimmung wurde das ausgefällte Pulver rasch abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und einen Tag über Aetzkali stehen gelassen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 18.25.

Gef. » » 18.42.

Quecksilberdoppelverbindung. Eine mit Salzsäure versetzte Lösung des Phendimethylmiazins gab beim Vermischen mit Sublimatlösung eine zuerst weiss-krystallinisch erscheinende Fällung, die sich aber ölig absetzte und nicht analysenrein zu erhalten war.

Durch nascirenden Wasserstoff wird das Miazin übergeführt in

Phentetrahydrodimethylmiazin,  $C_{10}H_{14}N_2$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Dimethylmiazin nach der Bamberger'schen Vorschrift hydriert.

Zu der stark erhitzten amylalkoholischen Lösung der Base wurde die achtfache berechnete Menge Natrium auf einmal zugegeben. Die Lösung gerieth unter stürmischer Wasserstoffentwicklung ins Sieden und färbte sich zunehmend roth.

Das gebildete Natriumamylat wurde nach dem Erkalten mit Wasser zersetzt und die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert. Nach der Entfernung des Amylalkohols durch die Destillation mit Wasserdampf wurde die zurückgebliebene Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Der Aetherauszug gab nach dem Trocknen mit Potasche und Eindampfen ein tief dunkel gefärbtes Oel, welches bei der fractionirten Destillation zwischen  $235^{\circ}$  und  $250^{\circ}$  schwach gelb gefärbt übergang.

Auch bei wiederholtem Fractioniren konnte aus diesem Oel nichts Einheitliches isolirt werden. Jedenfalls war es ein Gemisch von hydrirter Base und unverändertem Miazin.

Das Oel giebt deutlich die Liebermann'sche Nitrosoaminreaction, ist sehr hygroskopisch, zieht an der Luft Feuchtigkeit an. Es wurde in zwei Fractionen zerlegt, welche bei der Elementaranalyse übereinstimmende, jedoch von der Theorie etwas abweichende Resultate gaben.

Analyse der Fraction 235—242°.

Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2$ .

Procente: C 74.07, H 8.64.

Gef. » » 72.54, » 9.01.

Analyse der Fraction 242—248°.

Ber. Procente: C 74.07, H 8.64.

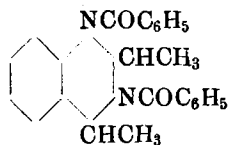
Gef. » » 72.35, » 9.19.

Spec. Gew. bei  $25^{\circ}$  = 1.0981.

Die Hydrobase wird von allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, leicht aufgenommen.

Dass in obigem Oel wirklich die Hydrobase vorlag, wurde mit der Darstellung des Dibenzoylderivates bestätigt.

Dibenzoyltetrahydroidimethylphenmiazin,



Beim Vermischen des Hydroproductes mit Benzoësäureanhydrid im Ueberschuss löste sich das Anhydrid unter starker Erwärmung auf. Zur Vollendung der Reaction wurde das Gemisch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und die beim Erkalten fest gewordene, braun gefärbte Substanz mit Sodalösung bis zur vollständigen Entfernung der entstandenen Benzoësäure und überschüssigen Anhydrids gekocht. Die zurückgebliebene, gelbgefärbte, teigige Masse gab beim Umkrystallisiren aus Ligroïn grosse, wasserhelle Prismen vom Schmp.  $155^{\circ}$ .

Analyse: Ber. Procente: C 77.83, H 5.53.

Gef. » » 77.37, » 5.86.

Die Dibenzoylverbindung ist nur spurenweise in Wasser löslich; von allen anderen Lösungsmitteln wird sie leicht aufgenommen, am schwierigsten von Ligroïn.

**Diacetylverbindung.** Wird Essigsäureanhydrid und die Hydrobase in molecularen Verhältnissen zusammengebracht, so findet eine sehr heftige Reaction statt. Nach dem Auswaschen mit Soda-lösung erhält man feine, seidenglänzende Nadelchen, die auch in Wasser leicht löslich sind und bei 110° schmelzen.

Zur Gewinnung der höheren Homologen des Phendimethylmiazins wurde das Amidoacetophenon mit Propionsäureanhydrid und den zwei Buttersäureanhydriden in die Acetylderivate übergeführt und dieselben mit Ammoniak zu den Miazinbasen condensirt.

Propionyl-*o*-amidoacetophenon,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NHCO}C_2H_5 \\ \text{COCH}_3 \end{smallmatrix}$ .

Wird ein Molekül *o*-Amidoacetophenon mit zwei Molekülen Propionsäureanhydrid vermischt, so findet schwache Erwärmung statt. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die gelb-gefärbte, dicke Reaktionsmasse mit Sodalösung neutralisirt und das Oel durch Zugabe von Eis zum Erstarren gebracht. Von den etwa anhaftenden öligen Theilen wurde der Krystallkuchen durch Abpressen zwischen Fliesspapier befreit und aus Alkohol umgelöst. Schmelzpunkt 68°.

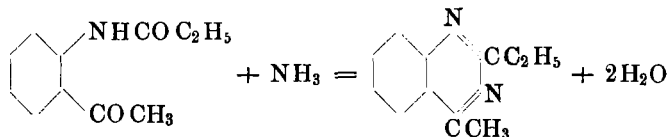
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}NO_2$ .

Procente: C 69.11, H 6.81.

Gef. » » 68.80, » 6.67.

In Wasser ist das Propionyl-*o*-amidoacetophenon sehr schwer löslich. In Aether oder Ligroïn ist der Körper leicht löslich und krystallisirt daraus in grossen messbaren Tafeln; Alkohol und Benzol nehmen ihn gleichfalls leicht auf.

Die Propionylverbindung vereinigt sich mit alkoholischem Ammoniak gemäss der Gleichung:



zu dem Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -äthylmiazin durch zweistündiges Erhitzen im Rohr auf 150°.

Bei Anwendung von reinem Ausgangsmaterial tritt eine Farbenveränderung des Röhreninhalts kaum ein. Nach dem Verdunsten des

Alkohols auf dem Wasserbade blieb das Miazin als ein wenig gefärbtes Oel zurück.

Bei zweimaligem Destilliren desselben erhält man ein bei  $259-260^{\circ}$  constant siedendes, fast farbloses Oel, welches nach langem Stehen über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse erstarrte.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{12}N_2$ .

Procente: C 76.74, H 6.97, N 16.28.

Gef. » » 76.75, » 7.07, » 15.87.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer:

Ber. D 5.96, Gef. D 5.43, 5.65.

Specifisches Gewicht bei  $16^{\circ} = 1.0723$ .

Das Phenmethyläthylmiazin ist in vielen Beziehungen dem Phen-dimethylmiazin ähnlich, besitzt gleiche Eigenschaften, hat den an Mäuse erinnernden Geruch; weicht von demselben aber insofern ab, als es mit Wasser kein Hydrat zu bilden vermag. Es scheint aber doch hygroskopisch zu sein, löst sich schwer in kaltem Wasser und wird durch Erwärmen wieder ausgeschieden; ist sehr wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Eine verdünnte, wenige Procente Alkohol enthaltende, wässrige Lösung riecht angenehm conservenartig.

Von den üblichen Lösungsmitteln wird das Miazin leicht aufgenommen. In verdünnten Säuren ist es unter schwacher Erwärmung leicht löslich.

Salzsaures Salz,  $C_{11}H_{12}N_2 \cdot HCl$ .

Dieses Salz wurde erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung der Base. Die ausgeschiedene weisse Masse muss, um das Zerfliessen zu vermeiden, schnell abfiltrirt und in den Exsiccator gebracht werden.

Chlorbestimmung des über Aetzkali getrockneten Präparates:

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N_2Cl$ .

Procente: Cl 17.02.

Gef. » » 17.38.

Es löst sich in Alkohol, ist daraus aber nicht krystallinisch zu erhalten.

Pikrinsäuredoppelverbindung,  $C_{11}H_{12}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Beim Versetzen einer verdünnten alkoholischen Lösung des Methyläthylmiazins mit einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure scheidet sich ein gelbes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver aus. Aus concentrirter Lösung bekommt man dagegen eine klebrige Fällung, die nur nach langem Stehen zu einer spröden Masse erhärtet.

Um einen stimmenden Stickstoffgehalt zu erhalten, muss der Niederschlag nur wenig mit Wasser an der Saugpumpe ausgewaschen

und über Schwefelsäure getrocknet werden. Im Luftbad auf 100° erhitzt, zersetzt sich das Pikrat unter Verbreitung des Miazingeruches.

Ber. N 17.45, Gef. 17.28.

Das Pikrat ist fast unlöslich in Aether, leichter löslich in Alkohol, aus dem es in Nadeln krystallisirt.

Normalbutyrylirtes *o*-Amidoacetophenon,

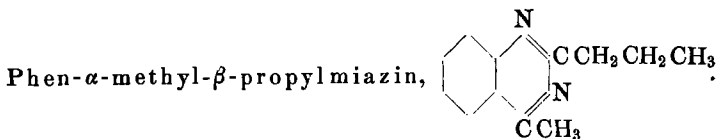


Bei nicht lange anhaltendem Erwärmen von *n*-Buttersäureanhydrid mit *o*-Amidoacetophenon auf dem Wasserbad erhält man nach dem Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser und Digeriren mit Soda-lösung ein dickes, dunkel gefärbtes Oel, das am besten durch Zugabe von Eisstücken zum Erstarren gebracht wird. Nach längerem Stehen in Sodalösung tritt zwar Festwerden von selbst ein, indem das Oel sich in grosse, wenig gefärbte Tafeln verwandelt. Nach dem Verdunsten einer Ligroïn- oder Aetherlösung setzen sich die Krystalle in grossen, farblosen, schön ausgebildeten, zusammenhängenden Prismen ab. Schmp. 52°.

Ber. C 70.24, H 7.31. Gef. C 70.30, H 7.44.

Die butyrylirte Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, reichlich in Ligroïn.

Die Ueberführung in das Miazinderivat findet leicht statt, nach der bei der Propionylverbindung entwickelten Gleichung.



Diese Base wird erhalten beim Erhitzen der Butyrylverbindung mit der fünffachen Menge alkoholischem Ammoniak unter Verschluss auf 150°. Die wenig gefärbte Flüssigkeit hinterlässt nach dem Abdunsten des Alkohols das Reactionsproduct als ein dunkelgelb gefärbtes Oel. Zweimal wiederholtes Fractioniren gab ein farbloses Präparat mit dem Kochpunkte 269—270°.

An der Luft scheint es Feuchtigkeit anzuziehen und färbt sich dabei ein wenig. Es besitzt gleichfalls den charakteristischen, ungemein lange anhaftenden Mäusegeruch und bitteren Geschmack der früher erwähnten Miazine.

Analyse: Ber. Procente: C 77.42, H 7.52, N 15.05.

Gef. » » 77.53, » 7.62, » 15.08.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer:

Ber. D 6.44.

Gef. » 5.96, 5.92.

Specifisches Gewicht bei 16° 1.0546 g.

Das Phenmethyl-*n*-propylmiazin ist schwer löslich in Wasser, dagegen leicht in Aether, Alkohol, Benzol und verdünnten Säuren.

Pikrinsäuredoppelverbindung,  $C_{12}H_{14}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Das Pikrat erhält man in Form eines gelben Pulvers beim Zusammenmischen entweder einer alkoholischen oder wässerigen Lösung der Base und Pikrinsäure unter gleichzeitiger Zugabe von etwas Salzsäure.

Die Resultate verschiedener Stickstoffbestimmungen haben ergeben, dass die Doppelverbindung in Lösung nur bei Gegenwart freier Pikrinsäure beständig ist. Durch längeres Auswaschen mit Wasser oder Alkohol tritt Zersetzung ein. Stimmende Analysenergebnisse konnten nur erhalten werden beim Absaugen des Pulvers an der Pumpe, Abspülen mit wenig Wasser und Abpressen zwischen Filtrirpapier. Beim Erwärmen in mit Salzsäure angesäuertem Alkohol schmilzt der Körper unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: N 16.87.

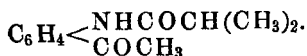
Gef. » » 16.97.

Platindoppelsalz. Aus einer wässerigen salzsauren Lösung des Miazins fällt durch Zusatz von Platinchlorid das Doppelsalz als rothgelbes Pulver aus, das von geringer Beständigkeit ist.

Das salzsaure Salz wurde erhalten als weisses Pulver beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung der Base. Es zerfliesst sofort an der Luft und lässt sich nicht umkrystallisiren.

Quecksilberchlorid bringt in einer Lösung des obigen Miazins einen klebrigen Niederschlag hervor, der nicht fest erhalten werden konnte.

Isobutyrylirtes *o*-Amidoacetophenon,



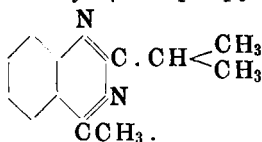
Isobuttersäureanhydrid reagirt mit *o*-Amidoacetophenon in ähnlicher Weise wie das Anhydrid der normalen Säure. Die Ausbeute ist dagegen bedeutend schlechter.

Zur Reinigung des entstandenen Körpers wurde das bei den niederen Homologen beschriebene Verfahren eingeschlagen. Die durch Zusatz von Sodalösung und Eis erhaltene Krystallmasse gab beim Verdunsten der ätherischen Lösung grosse Prismen, die den Schmelzpunkt  $50^0$  zeigten.

Analyse: Ber. Procente: C 70.24, H 7.31.

Gef. » » 70.54, » 7.40.

In Wasser ist diese Verbindung nur sehr schwer, in allen anderen Lösungsmitteln dagegen leicht löslich.

Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -isopropylmiazin,

Nach dem Erhitzen der Isobutyrylverbindung mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf  $150^\circ$  und Verdunsten des Alkohols blieb als Reactionsproduct ein braun gefärbtes Oel zurück. Der Destillation unterworfen ging bei  $268-269^\circ$  ein fast farbloses Product unzersetzt über, das beim langen Stehen zum Theil fest wurde. An der Luft zieht es allmählich Feuchtigkeit an, ohne dagegen ein dem Dimethylmiazin entsprechendes Hydrat zu bilden. Der Geruch ist demjenigen der anderen Miazine ähnlich.

Analyse: Ber. Procente: C 77.42, H 7.52, N 15.05.

Gef. » » 77.44, » 7.74, » 15.02.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer:

Ber. D 6.44.

Gef. » 5.77.

Specifisches Gewicht bei  $16^\circ$  1.0556 g.

Das Phenmethylisopropylmiazin ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser Wasser, leicht löslich.

Platindoppelsalz,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

Aus einer Lösung des Isopropylmiazins in wässriger Salzsäure wird durch Platinchlorid das Doppelsalz als rothgelbes Pulver gefällt. Es empfiehlt sich, verdünnte Lösungen anzuwenden, sonst ballt sich der Niederschlag klebrig zusammen. Das Auswaschen mit Wasser scheint nur wenig zersetzend zu wirken. Trocknen auf Filtrirpapier und nachheriges Digeriren mit absolutem Aether erwies sich als das beste Verfahren, den Körper analysenrein zu bekommen.

Bemerkenswerth ist die grössere Beständigkeit desselben im Vergleich mit dem Chloroplatinat des Normalpropylmiazins.

Analyse: Ber. Procente: Pt 24.88.

Gef. » » 24.55.

In Aether ist das Doppelsalz kaum, in Alkohol oder Wasser schwer löslich.

Pikrinsäuredoppelverbindung,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ .

Eine verdünnte alkoholische Lösung der mit Salzsäure versetzten Base wurde mit einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure zusammengebracht. Das Pikrat schied sich dabei als hellgelbes Pulver aus. Durch vorsichtiges Auflösen in Weingeist krystallisirt es unverändert in Nadeln aus.

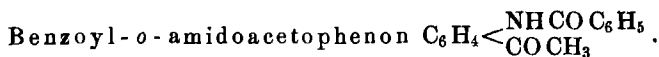
Analyse: Ber. Procente: N 16.87.

Gef. » » 17.29.

Das Pikrat löst sich schwer in heissem Alkohol, leichter in Benzol. In anderen Solventien wird es wenig aufgenommen.

Quecksilberchlorid bewirkt in einer salzsauren Lösung des Miazins eine klebrige Fällung.

Es schien uns nicht uninteressant zu sein noch einige Miazinbasen mit aromatischen Radicalen kennen zu lernen. Für diesen Zweck haben wir zunächst dargestellt das



Erhalten aus *o*-Amidoacetophenon und Benzoësäureanhydrid nach üblichem Verfahren. Das Reactionsproduct, das auf dem Wasserbade eine dicke, syrupöse Masse bildete, wurde mit Sodalösung ausgekocht; nach dem Erkalten erstarrte es zu einem spröden, krystallinischen Körper, der sich aus Aether oder Ligoïn leicht umkrystallisiren liess.

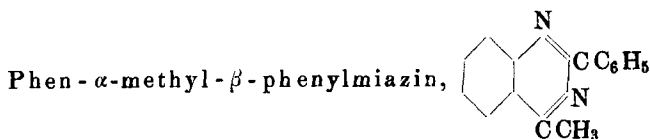
Kleine, dicht zusammenhängende Nadeln vom Schmp. 98°.

Analyse: Ber. Procente: C 75.31, H 5.43.

Gef. » » 75.28, » 5.23.

Das Benzoyl-*o*-amidoacetophenon ist in kaltem und warmen Wasser fast unlöslich; in Ligoïn schwer, in kaltem Alkohol oder Aether wenig, in warmem Alkohol, Aether oder Benzol leicht löslich.

Aus dieser Verbindung war leicht zu erhalten das



durch zweistündiges Erhitzen derselben mit alkoholischem Ammoniak auf 150°. Beim Erkalten des Röhreninhaltes schied sich der Körper in weissen, sternförmig gruppirten Nadeln ab, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol dieselbe Krystallform und Gruppierung wieder annahmen. Schmp. 90°.

Die Ausbeute zeigte sich als eine quantitative.

Analyse: Ber. Procente: C 81.82, H 5.45, N 12.73.

Gef. » » 82.03, » 5.45, » 12.87.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Phenol

Ber. M 220,

Gef. » 206.

Das Phenmethylphenylmiazin löst sich kaum in kaltem Wasser; in kaltem Alkohol, Benzol oder Aether schwer, in denselben Solventien beim Erwärmen ziemlich leicht; löst sich ferner in Salzsäure und wird daraus durch viel Wasser ausgefällt.

Pikrinsäuredoppelverbindung,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ .

Vermischte alkoholische Lösungen des Phenylmiazins und Pikrinsäure geben das Pikrat sofort in Form eines hellgelben Pulvers, das



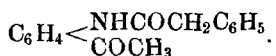
durch eine leichte Zersetzbarkeit ausgezeichnet ist. Da bei verschiedenen Bestimmungen der Gehalt an Stickstoff sich als immer zu klein erwies, und die Annahme von Krystallwasser durch das Verhalten des Körpers beim Erhitzen im Luftbade widerlegt wurde, so wurde die Doppelverbindung in verschiedenem Maasse der Einwirkung des Wassers ausgesetzt und von den so erhaltenen Präparaten jemals der Stickstoffgehalt ermittelt. Nur bei dem Präparat, wo das Auswaschen mit Wasser ganz weggelassen wurde, war das Resultat ein annähernd richtiges und zwar wurde dabei zuviel Stickstoff gefunden

Analyse: Ber. Procente: N 15.50.

Gef. » » 16.04.

Salzsaures Salz. Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung der Base bewirkt eine weisse voluminöse Fällung.

Aehnlich wie Benzoësäureanhydrid reagirt auch das Anhydrid der Phenyllessigsäure mit *o*-Amidoacetophenon unter Bildung des Productes:



Diese Verbindung kann man auf ähnliche Weise wie die anderen Säurederivate darstellen; aber wegen der nicht leichten Gewinnung des Phenyllessigsäureanhydrids haben wir es vorgezogen, obige Phenyllessigsäureverbindung mittelst des Chlorids der Säure darzustellen.

Mit einer trockenen Benzollösung von einem Molekül Phenyllessigsäurechlorid wurden zwei Moleküle Amidoacetophenon in dem gleichen Lösungsmittel nach und nach unter Umrühren zusammengebracht. Die Reaction trat sofort ein unter ziemlich starker Erwärmung und momentaner Ausscheidung eines voluminösen flockigen Niederschlages des salzsauren Salzes des Amidoketons. Bei zu starker Concentration oder Abwesenheit äusserer Kühlung färbte sich die Lösung stark braun.

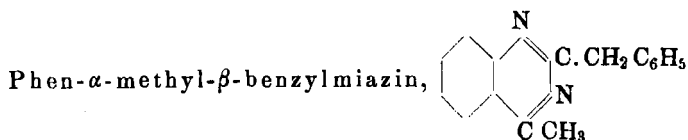
Nach zweistündigem Stehen wurde die ausgeschiedene Masse abfiltrirt und die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit stark eingedampft. Nach längerer Zeit schied sich der Körper in prachtvollen, wasserhellen, zusammenhängenden Säulen aus. Aus einer ziemlich concentrirten alkoholischen Lösung erhält man weisse, vereinzelt auftretende grosse Prismen, und aus Ligoïn krystallisirt der Körper in dicken, kurzen Nadeln. Schmp. 79°.

Analyse: Gef. Procente: C 75.90, H 5.93.

» » 76.09, » 6.09.

Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether oder Benzol leicht, in kochendem Ligoïn spärlich löslich.

Die Phenylessigsäureverbindung condensirt sich unschwer zu dem



Nach dem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf die übliche Temperatur und Zeit wurde der Alkohol zum Theil auf dem Wasserbade verdampft. Schon in der heissen Lösung krystallisirten feine, kleine Nadelchen aus.

Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt und die Mutterlauge fast zur Trockne eingedampft. Beim Abkühlen schied sich ein Körper von ganz anderer Beschaffenheit aus, dessen bedeutende Unterschiede in den Löslichkeitsverhältnissen das Vorhandensein zweier Verbindungen anzeigte.

Die Untersuchung des sich zuletzt aus der alkoholischen Lösung ausscheidenden Körpers wurde zuerst unternommen. Seine Reinigung bot einige Schwierigkeiten, da beim Umkrystallisiren Unreinlichkeiten den Krystallen hartnäckig anhafteten. Dieselbe zu beseitigen gelingt am besten durch Auskochen mit Wasser, in welchem die Verbindung fast unlöslich ist, die anhaftende Färbung dagegen dadurch grösstentheils entfernt wird.

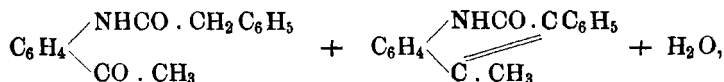
Durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man grosse, farblose Tafeln, die bei 76° schmelzen. Die Analysenergebnisse bestätigten das Vorhandensein des erwarteten Miazins.

Analyse: Ber. Proc.: C 82.95, H 5.98, N 11.97.

Gef. » » 82.40, » 6.06, » 12.26.

Das Phenmethylbenzylmiazin ist fast unlöslich in Wasser, in allen übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Der oben erwähnte zweite Körper krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 275° schmelzen. Schon dieser hohe Schmelzpunkt führte uns zur Ansicht, dass der Körper ein Oxychinolinderivat sein kann, entstanden aus dem Säurederivat nach dem Schema:



welche Vermuthung durch die Analysenergebnisse bestätigt wurde.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}$ .

Procente: C 81.70, H 5.53, N 5.93.

Gef. » » 82.22, » 5.61, » 6.10.

In einem späteren Theil dieser Arbeit ist diese Verbindung ausführlicher behandelt und es sind daselbst die Bedingungen angegeben,

auf welche Weise es gelingt, das Oxychinolinderivat aus dem Phenyl-essigsäurederivat quantitativ zu erhalten.

Als Ausgangsproduct für ein Miazin mit ungesättigter Seitenkette wurde dargestellt das

Cinnamyl-*o*-amidoacetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5 < \begin{smallmatrix} \text{NHCOCH:CHC}_6\text{H}_5 \\ \text{COCH}_3 \end{smallmatrix}$ .

Ein Molekül Zimmtsäurechlorid, in trockenem Benzol gelöst, wurde mit einer verdünnten Benzollösung der zweifachen Molecularmenge des *o*-Amidoacetophenons allmählich unter fortwährendem Umrühren zusammengebracht. Es trat starke Erwärmung ein unter sofortiger Ausscheidung des salzsauren Salzes des Amidoacetophenons. Nach anderthalb Stunden war die Reaction ganz zu Ende. Erhitzen, bei Gegenwart des ausgeschiedenen Salzes, vermindert die Ausbeute, indem Verharzung und starke Färbung eintreten.

Nach dem Abfiltriren des Salzes wurde die Benzollösung zur Hälfte eingedampft und der Krystallisation überlassen. Bei richtig ausgeführter Reaction scheiden sich beim Erkalten der Lösung sehr grosse rhombische Tafeln aus, von fast unorganischem Aussehen; aus stark gefärbten Lösungen tritt die Krystallisation nur schwierig ein und ist nur durch Reibung zu bewirken. Schmelzpunkt  $91^{\circ}$ .

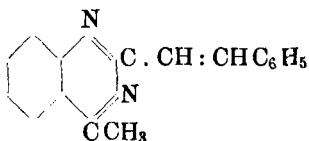
Analyse: Ber. Procente: C 76.98, H 5.66.

Gef. » » 76.96, » 5.65.

Die Löslichkeit der Cinnamylverbindung ist in Wasser fast Null; sie wird spärlich in kaltem, leicht in warmem Alkohol, Benzol oder Aether aufgenommen; in Lignoïn ist sie schwer löslich.

Ihre Condensation zur entsprechenden Miazinbase bot keine Schwierigkeiten.

Phendimethylbenzylidenmiazin,



Beim Erhitzen des Cinnamyl-*o*-amidoacetophenons mit alkoholischem Ammoniak entstand das Condensationsproduct glatt und quantitativ. Die Lösung blieb fast ungefärbt und beim Ausgiessen aus dem Rohr schied sich der gebildete Körper sofort in hübsch geordneten, zu Drusen vereinigten Nadeln aus, die den Schmelzpunkt  $96^{\circ}$  zeigten.

Analyse: Ber. Procente: C 82.92, H 5.70, N 11.38.

Gef. » » 82.76, » 5.68, » 11.14.

In Alkohol, Benzol oder Aether ist das Phendimethylbenzylidenmiazin in der Kälte nur spärlich löslich, dagegen leicht beim Er-

wärmen; in Ligroin oder Wasser sowohl in der Kälte, wie in der Wärme schwer löslich: Von verdünnten Säuren wird der Körper leicht aufgenommen.

Salzsaures Salz,  $C_{17}H_{16}N_2 \cdot HCl$ .

Das salzsaure Salz fällt beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine ätherische Lösung der Base als hellgelber, voluminöser, mikrokristallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde mit Aether gewaschen und über Aetzkali getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 12.56.

Gef. » » 13.10.

Die Pikrinsäuredoppelverbindung erhält man als ein hellgelbes Pulver durch Zusatz von Pikrinsäure zu einer Lösung des Miazins in Weingeist; aus Benzol wird sie durch Ligroin mikrokristallinisch gefällt.

Das Phendimethylbenzylidenmiazin addirt, da es eine ungesättigte Seitenkette enthält, leicht Brom. Es nimmt aber mehr als zwei Bromatome auf, wahrscheinlich unter Bildung eines Perbromids.

Zu der Lösung eines Moleküls des Miazins in Schwefelkohlenstoff wurde unter tüchtigem Schütteln ein Molekül Brom nach und nach zugegeben. Es schied sich sehr bald unter schwacher Erwärmung ein amorphes röthliches Pulver aus. Dasselbe konnte nicht umkristallisirt werden, da es in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur schwer löslich ist und daraus nicht mehr auskristallisirt.

Auch nach dem Auskochen mit Aether färbt sich der Körper von Neuem roth und roch nach Brom.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{16}N_2Br_2$ :

Procente Br 39.33,

Gef. » » 42.50.

#### Zur Oxydation der Phenmiazine.

Verschiedene Versuche mit Chromsäureanhydrid und Permanganat haben gezeigt, dass die Phenmethylalkylmiazine durch Oxydationsmittel nur schwer angegriffen werden.

Beim Behandeln des Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylmiazins mit Chromsäureanhydrid und mässig conc. Schwefelsäure wurde nur eine geringe Menge gelber Nadeln vom Schmelzpunkt  $102^\circ$  erhalten, die wahrscheinlich identisch sind mit dem Phen- $\beta$ -phenylmiazin, Schmp.  $101^\circ$ .

Bei gleicher Behandlung des Phendimethylbenzylidenmiazins mit Chromsäure bildet sich ein schwer lösliches Chromat, das durch Kochen mit conc. Schwefelsäure fast unangegriffen blieb.

Bei der Oxydation des Dibenzoyltetrahydrodimethylphenmiazins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde nur Oxalsäure und Benzoësäure isolirt.

# Condensationsversuche mit halogensubstituierten Fettsäurederivaten des *o*-Amidoacetophenons.

In der soeben beschriebenen Arbeit wurden Acidylderivate des *o*-Amidoacetophenons mit alkoholischem Ammoniak in die correspondierenden Miazinverbindungen übergeführt. Wir hielten es für nicht uninteressant, halogensubstituierte Säurederivate des *o*-Amidoacetophenons mit Ammoniak in gleicher Weise zu behandeln.

Man konnte nämlich erwarten, dass auch hier Miazine entstehen werden und zwar solche, in denen an Stelle der Halogene in der Seitenkette Ammoniakreste vorhanden wären.

Zu diesem Zwecke wurde dargestellt das Monochloracetyl-*o*-amidoacetophenon und das Trichloracetyl-*o*-amidoacetophenon.

## Monochloracetyl-*o*-amidoacetophenon,



Diese Verbindung wird erhalten durch Zusammenmischen von Benzollösungen des Amidoketons und Monochloressigsäurechlorid in den Molecularverhältnissen zwei zu eins. Das Gemisch erhitzt sich stark unter rascher Ausscheidung des salzsauren Salzes und starker Farbenveränderung.

Nach dem Abfiltriren des Salzes musste die Lösung stark eingedampft werden, bevor der Körper sich ausschied. Lange, büschelförmig gruppirte, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 81°.

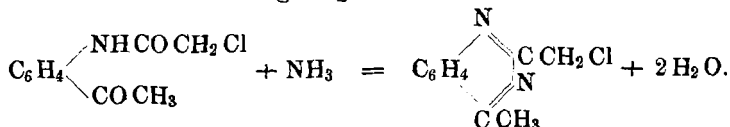
Analyse: Procente Ber. C 56.73, H 4.72.

» Gef. » 57.00, H 4.97.

Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether oder Benzol, schwer in Ligroin.

Beim Erhitzen des Monochloracetyl-amidoacetophenons mit alkoholischem Ammoniak auf 150° entstand ein Gemisch von verschiedenen Miazinen. Dieselben konnten wir nicht reinigen und haben nur einige Platindoppelsalze dargestellt.

Man kann annehmen, dass das Chloracetylderivat mit Ammoniak zunächst nach der Gleichung reagirt:



Diese Verbindung würde dem bei ihrer Entstehung vorhandenen Ammoniak ein dem Benzylchlorid analoges Verhalten zeigen. Wie Benzylchlorid mit Ammoniak Benzyl-, Dibenzyl- und Tribenzylamin giebt, so konnte auch hier ein primäres, secundäres und tertiäres Amin entstehen.

Aus dem Reactionsproduct konnten wir Chlorammonium, dann ein amorphes Pulver und ein dickes, braun gefärbtes Oel isoliren. Aus den zwei letzten Producten wurden Platindoppelsalze dargestellt, die aber nicht gereinigt werden konnten. Die Platinbestimmungen ergaben Platingehalte, die von dem festen Producte auf das primäre Amin, von der flüssigen Base auf das secundäre Amin annähernd stimmen.

Der Versuch hat uns nur gezeigt, dass man hier mit kleinen Quantitäten, wie es die unsrigen waren, nicht auskommen kann. Mit etwas grösseren Mengen Ausgangsmaterial würde man auch die Reinigung vollständiger erreichen können.

Trichloracetyl-*o*-amidoacetophenon,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NHCOC}Cl_3 \\ \text{COCH}_3 \end{smallmatrix}$ .

Erhalten aus Trichloressigsäurechlorid und Amidoacetophenon. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in dicken, zu Drusen gruppirten Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 42.86, H 2.86.  
 » Gef. » » 43.00, » 3.17.

In Alkohol, Aether oder Benzol ist der Körper leicht löslich, schwer in Ligroin, spurenweise in Wasser.

Beim Erhitzen des Trichloracetylderivates mit Ammoniak wird Chloroform abgespalten; das nebenbei sich bildende Product konnte nicht gereinigt werden.

Ueber die Synthese zweier Chinolinderivate.

In einem früheren Theile dieser Arbeit wurde erwähnt, dass bei der Condensation des Phenylelessigsäurederivates des *o*-Amidoacetophenons mit alkoholischem Ammoniak neben dem erwarteten Phenethylbenzylmiazin ein zweiter Körper in fast gleich grosser Menge erhalten werden konnte. Da die Annahme, dass diese Verbindung ein Chinolinderivat sei, entstanden durch Condensation des Säurederivates unter Austritt von einem Molekül Wasser, eine Bestätigung in der Analyse fand, so wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Bedingungen herauszufinden, bei denen dieser Körper allein entstehen würde.

So wurde das Phenylelessigsäurederivat bei Versuch I mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss gekocht, bei Versuch II mit Essigsäureanhydrid unter Verschluss auf 150° erhitzt und bei Versuch III mit demselben Säureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat auf 160° erhitzt; das Ausgangsmaterial konnte aber immer unverändert zurückgewonnen werden.

Versuch IV. Eine ziemlich concentrirte alkoholische Lösung der Phenylelessigsäureverbindung wurde mit wenig alkoholischem Kali versetzt und auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Nach einigen Minuten setzte sich an den Wänden des Gefässes eine feste Substanz ab; die Lösung wurde darauf mit Essigsäure neutralisirt und mit

Wasser verdünnt. Es krystallisirten sofort lange, seidenglänzende Nadeln aus, der Schmelzpunkt derselben bestätigte das Vorhandensein des erwarteten Chinolins.

Spätere Versuche zeigten, dass die Condensation mit alkoholischem Kali sich schon in der Kälte glatt vollzieht. Die Identität der entstandenen Verbindung mit der früher beschriebenen ergab auch die Analyse:

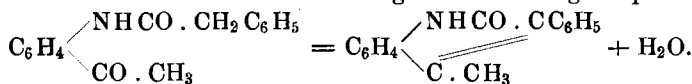
Ber. für  $C_{16}H_{13}NO$ .

Procente: C 81.70, H 5.53, N 5.93.  
Gef. » » 81.41, » 5.33, » 5.62.

In Wasser oder Aether löst sich das Phenylmethyloxychinolin nur spurenweise auf; sehr schwer in kochendem Alkohol oder Benzol.

In einer mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung des Chinolins wird durch Zusatz von Platinchlorid dasselbe unverändert niedergeschlagen. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Chinolins mit Pikrinsäure krystallisirte es nach dem Erkalten unverändert aus.

Die Entstehung des Phenylmethyloxychinolins aus dem Phenylessigsäurederivat des *o*-Amidoacetophenons mit alkoholischem Ammoniak wird man auch nur erklären können, indem man annimmt, dass das alkoholische Ammoniak, wie das alkoholische Kali, in diesem Falle wasserentziehend wirkt und zwar der folgenden Gleichung entsprechend:



Wir haben die im obigen Falle angegebene condensirende Wirkung des alkoholischen Kali auch noch auf andere Acidylderivate des *o*-Amidoacetophenons untersucht, dabei aber keine greifbaren Resultate erhalten.

Da auch Hr. M. Lang im hiesigen Laboratorium von den acidylirten *o*-Amidobenzaldehyden nur die Phenylessigsäureverbindung mit alkoholischem Kali in ein Oxychinolinderivat überführen konnte, so wird man mit gewisser Berechtigung die Annahme machen können, dass die Gruppe, von der die zwei Wasserstoffatome mit dem Carbonylsauerstoff unter Ringschliessung und Wasserbildung austreten, einen sauren Charakter haben muss. Die saure Natur der bei den Phenylessigsäureverbindungen vorhandenen Methylengruppe wäre durch die Carbonyl- und Phenylgruppe bedingt, an welche sie gebunden ist.

Die condensirende Wirkung des alkoholischen Ammoniaks konnten wir allerdings noch bei dem acetylirten *o*-Amidoacetophenon constatiren, da auch hier, obwohl nur in sehr geringer Menge, Chinolinsbildung stattfindet.

#### Oxylepidin.

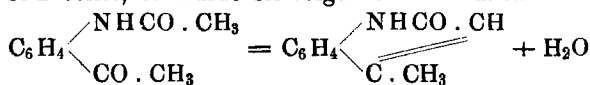
Bei der Darstellung des Dimethylmiazins in grösseren Quantitäten fiel uns nach dem Abdestilliren der Base die erhebliche Menge eines

im Fractionskolben zurückbleibenden festen Körpers auf, der ganz andere Eigenschaften als das Miazin hatte.

Nachdem wir das Verhalten des Phenylessigsäurederivates gegen alkoholisches Ammoniak kennen gelernt haben, sind wir zur Vermuthung gekommen, dass auch beim Acetyl-*o*-amidoacetophenon ein kleiner Theil sich im ähnlichen Sinne condensiren konnte.

Die im Fractionskolben zurückgebliebene geschmolzene gelbe Masse wurde deshalb näher untersucht. Das Umkrystallisiren des Rückstandes gelang am besten aus Alkohol; eine schwach gelbe Farbe konnte jedoch nicht beseitigt werden. Der Schmelzpunkt lag bei 220°.

Wenn die Entstehung dieser Verbindung auf die gedachte Weise erklärt sein sollte, so würde sie folgende Constitution



haben und mit einem von Knorr aus Acetessiganilid dargestellten und unter dem Namen Oxylepidin bekannten Körper identisch sein. Alle Eigenschaften sprachen für die Identität, aber da ein Unterschied von 2° zwischen dem von Knorr angegebenen und dem Schmelzpunkte unseres Präparates vorhanden war, so wurde das Reinigungsverfahren von Knorr angewandt. Die Base wurde zuerst in ihr salzsaures Salz übergeführt und dieses dann wieder mit Wasser zersetzt.

Der so gereinigte Körper hatte den Schmelzpunkt 221° und der Stickstoffgehalt entsprach demjenigen des Oxylepidins.

Analyse: Ber. Procente: N 8.80.

Gef. » » 8.84.

In heissem Alkohol löst sich die Verbindung ziemlich leicht auf und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen. In Aether oder Benzol wird sie nur in sehr geringer Menge aufgenommen.

(Mit der weiteren Ausarbeitung dieser Chinolinsynthese ist zur Zeit Hr. Schmies im hiesigen Laboratorium beschäftigt.)

Das für unsere Versuche verwendete *o*-Amidoacetophenon haben wir nach den Angaben von A. v. Baeyer<sup>1)</sup> aus *o*-Nitrophenylpropionsäure dargestellt. Für die Ueberlassung einer grösseren Quantität *o*-Nitrophenylpropionsäure danken wir auch an dieser Stelle der Direction der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.

Universitätslabor. Zürich. Abtheilung des Hrn. Prof. V. Merz.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2153.