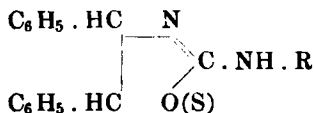


220. H. G. Söderbaum: Neue Condensationsproducte des Diphenyloxäthylamins.

(Eingegangen am 25. April.)

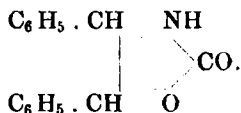
Wie vor einiger Zeit mitgetheilt wurde¹⁾, lassen sich die bei der Reaction zwischen Diphenyloxäthylamin einerseits und Isocyanaten bezw. Senfölen andererseits entstehenden Harnstoff- und Thioharnstoff-derivate durch Einwirkung geeigneter Condensationsmittel unschwer in Fünfringe basischer Natur überführen, denen die allgemeine Formel



beigelegt wurde. Die Untersuchung ist seitdem auf einige weitere Derivate derselben Base ausgedehnt worden, und zwar bezweckten die Versuche in erster Linie eine genauere Kenntniss derjenigen Umstände, die das Eintreten bezw. das Ausbleiben der Ringschliessung beeinflussen. Es wurde in dieser Absicht das Verhalten des Diphenyloxäthylamins gegen folgende Reagentien einer näheren Prüfung unterworfen: 1. Phosgengas, 2. Chlorkohlensäureester, 3. Schwefelkohlenstoff, 4. Hydrate, Anhydride und Chloride verschiedener organischer Säuren. Es hat sich dabei herausgestellt, dass Phosgen und Schwefelkohlenstoff unmittelbar heterocyclische Verbindungen indifferenten oder schwach saurer Natur liefern. Chlorkohlensäureester giebt, wie zu erwarten, zunächst ein Urethan; dasselbe lässt sich indessen durch Abspaltung von Alkohol ohne Schwierigkeit in einen ringförmig geschlossenen Körper überführen, der mit dem aus Diphenyläthylamin und Phosgen erhältlichen Condensationsproduct identisch ist. Die unter 4. erwähnten Reagentien haben dagegen in keinem der untersuchten Fälle Ringschliessung bewirken können, ob- schon die Versuchsbedingungen mehrfach variirt wurden.

1. Einwirkung von Phosgengas.

4.5-Diphenyldihydro-2-aci-1.3-azoxol,



Die Base wurde in ziemlich viel Toluol gelöst und dann eine ebensolche Lösung von Kohlenoxychlorid hinzugegeben. Der sofort entstandene weisse, anscheinend amorphe Niederschlag (salzsaures Diphenyloxäthylamin) wurde nach einigem Stehen abfiltrirt, das Toluol

¹⁾ Diese Berichte 28, 1897.

grösstentheils abdestillirt und der aus dem Rückstand gewonnene Körper durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Dichte Aggregate von weissen, strahlig angeordneten Nadeln (aus Alkohol) oder feine verfilzte Nadelchen (aus Benzol). Schmp. 189 bis 189.5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig, löslich in Aether, schwer löslich in Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO_2$.

Procente: C 75.31, H 5.44.

Gef. » » 75.21, » 5.46.

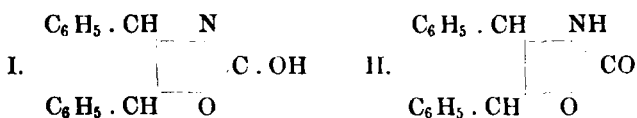
Die Molekulargrösse wurde nach der Raoult-Beckmann'schen Gefrierpunktmethode in Eisessiglösung bestimmt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO_2$.

Procente: M 239.

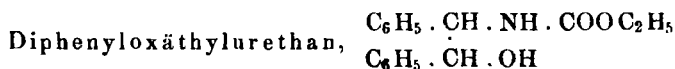
Gef. » » 237.

Die Verbindung wird weder von verdünnten Säuren noch von Alkalien aufgenommen, auch nicht beim Kochen. Aus siedendem Essigsäureanhydrid liess sie sich unverändert umkrystallisiren. Mit Natriumnitrit konnte sie in Eisessiglösung behandelt werden, ohne in Reaction zu treten. Auch beim Erhitzen mit alkoholischem Kali und Jodäthyl im Rohr blieb sie grösstentheils unangegriffen. Die ausgeprägt indifferenten Eigenschaften der Substanz lassen auf die Abwesenheit irgend einer Hydroxylgruppe schliessen. Von den beiden in Betracht kommenden Formeln



dürfte somit die zweite unbedingt vorzuziehen sein, weshalb auch dem Körper die dementsprechende Benennung *Aciazoxol* beigelegt wurde in Anlehnung an die von Widman und seinen Schülern gebrauchte Nomenclatur.

2. Einwirkung von Chlorkohlensäureester.



Die Base (2 Th.) wurde in siedendem Benzol gelöst und die noch heisse Lösung mit (1 Th.) Chlorkohlensäureester versetzt. Aus der vom salzsauren Diphenyloxäthylamin abfiltrirten Flüssigkeit wurde nach dem Verjagen des Benzols ein krystallisirender Körper erhalten, der sich durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn oder noch besser aus 50procentiger Essigsäure reinigen liess. Derselbe stellt farblose Nadelchen dar, die constant bei 148—148.5° schmelzen. Er ist in Alkohol, Eisessig und heissem Benzol leicht, in Aether etwas weniger leicht, in Ligroïn nur sehr schwer löslich.

Von siedendem Wasser wird er merklich aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit tief violetter Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{19}NO_3$.

Procente: C 71.58, H 6.67, N 4.91.

Gef. » » 71.21, » 6.76, » 5.34.

Als das Urethan im Luftbade auf 275° erhitzt wurde, spaltete sich Aethylalkohol ab. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war.

Der aus dem beim Erkalten erstarrenden Rückstand durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnene Körper schmolz bei $189-189.5^{\circ}$ und zeigte auch sonst genau dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften wie das eben beschriebene Diphenyldihydroaciazoxol, so dass an der Identität beider Producte nicht zu zweifeln ist.

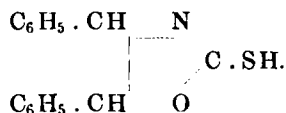
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO_2$.

Procente: N 5.86.

Gef. » » 5.99.

3. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff.

4.5-Diphenyldihydro-2-thio-1.3-azoxol,



Diphenyloxäthylamin wurde mit einer zur Auflösung ungenügenden Menge Aethylalkohol übergossen und dann das Gemisch mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff etwa 9 Stunden auf dem Wasserbade rückfließend gekocht. Die Reaction that sich durch reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung kund. Nach beendigter Operation schieden sich aus der etwas dunkel gefärbten Flüssigkeit glänzende Prismen aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Die Verbindung ist in den meisten organischen Solventien ziemlich leicht, in siedendem Wasser hingegen schwer löslich. Sie krystallisirt aus Alkohol besonders schön in länglichen, sternförmig gruppirten Tafeln, aus Wasser in kurzen, mikroskopischen Nadelchen. Schmp. 185° .

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NSO$.

Procente: C 70.59, H 5.10, N 5.49, S 12.55.

Gef. » » 70.39, » 5.24, » 5.53, » 12.59.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Gefriermethode ausgeführt. Als Lösungsmittel diente Eisessig.

Ber. für $C_{15}H_{13}NSO$: M 255.

Gef. » » 261.

Die Verbindung besitzt deutlich saure Eigenschaften. In verdünnten Säuren unlöslich, wird sie von Natronlauge schon in der Kälte aufgenommen und beim Ansäuern der alkalischen Lösung in

krystallinischem Zustande wieder ausgeschieden. Sie ist im Vergleich mit dem entsprechenden Azoxol durch erheblich grössere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. Von Oxydationsmitteln wird sie sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung sofort angegriffen. Der im letzten Falle, leider in ziemlich schlechter Ausbeute, resultirende Körper ist schwefelfrei. Bei der Einwirkung von Natriumnitrit entstand ein schön krystallisirendes Product, das jedoch nicht die Eigenschaften einer Nitrosoverbindung besass. Ein Versuch, durch Erhitzen mit Aethyljodid und alkoholischem Kali im Rohr einen Ester zu bekommen, hatte tiefergreifende Zersetzung zur Folge, wobei der Schwefel als Mercaptan abgespalten wurde.

4. Einwirkung organischer Säurederivate.

a) Formylverbindungen.

Ameisensaures Diphenyloxäthylamin, $C_{14}H_{15}NO \cdot HCOOH$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus einer concentrirten Lösung in Form weisser, perlmutterglänzender Blättchen, die bei 182° unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}NO_3$.

Procente: C 69.50, H 6.56.

Gef. » » 69.67, » 6.14.

Das Salz geht beim Schmelzen unter Wasserabspaltung in das Monoformylderivat der Base über: $C_{14}H_{14}NO \cdot COH$. Das nach dem Aufhören der Gasentwicklung rückständige Oel, welches einen eigenthümlichen, an Kresse erinnernden Geruch besass, erstarrte beim Erkalten krystallinisch und wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Nadeln, die in heissem Alkohol leicht, in Benzol schwer löslich sind. Erweicht bei 179° und schmilzt bei $182-183^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO_2$.

Procente: C 74.69, H 6.22.

Gef. » » 74.24, » 6.36.

Das Diformylderivat, $C_{14}H_{13}NO \cdot (COH)_2$, entstand, neben etwas Monoderivat, beim anhaltenden Kochen der Base mit wasserfreier Ameisensäure im Ueberschuss. Es ist in Alkohol und Aceton leicht, in Benzol weniger leicht, in Aether und Ligroin kaum löslich. Krystallisirt aus Alkohol in schönen, glasglänzenden Nadeln, die bei 208° unter schwacher Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}NO_3$.

Procente: C 71.38, H 5.58, N 5.20.

Gef. » » 71.09, » 5.88, » 5.57.

Die Verbindung löst sich in verdünnten Säuren und Alkalien auch bei Siedehitze nur spurenweise auf. Beim Erhitzen mit mässig starker Salzsäure wurde als Hauptproduct salzsaures Diphenyloxäthylamin erhalten.

b) Acetylverbindungen.

Monoacetylderivat, $C_{14}H_{14}NO \cdot COCH_3$. Aus Acetylchlorid und Diphenyloxäthylamin in Benzollösung. Spröde, strahlig angeordnete Nadeln (aus Alkohol). Schmp. $196 - 197^{\circ}$. Leichtlöslich in Aceton, sehr schwerlöslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser sowie in Säuren und Alkalien.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}NO_2$.

Procente: C 75.29, H 6.67, N 5.49.

Gef. » » 74.94, » 7.00, » 5.74.

Diacetylderivat, $C_{14}H_{13}NO(COCH_3)_2$. Die Base wurde in fester Form ohne Verdünnungsmittel mit überschüssigem Acetylchlorid behandelt, wobei heftige Reaction unter Zischen und starker Wärmeentwicklung eintrat. Das Reactionsproduct wurde in Eisessig gelöst, mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. In Aceton, heissem Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer löslich. Krystallisirt aus Benzol in kurzen, vierseitigen, quer abgeschnittenen Prismen, die häufig T- oder X-förmig verwachsen sind; aus Alkohol sehr hübsch in langen, makroskopischen Prismen. Schmp. $212 - 213^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}NO_3$.

Procente: C 72.73, H 6.40, N 4.71.

Gef. » » 72.99, » 6.50, » 5.11.

Auffallender Weise schien die vorstehend beschriebene, mittels Acetylchlorid dargestellte Diacetylverbindung mit der von Goldschmidt und Polonowska aus Acetanhydrid erhaltenen nicht identisch zu sein, weil letztere angeblich bei 159° schmelzen soll¹⁾. Dieser Widerspruch veranlasste mich, den Versuch der genannten Autoren zu wiederholen.

a) Die Base wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erwärmt, bis Alles eben in Lösung gegangen war. Die beim Erkalten abgeschiedene Substanz schmolz nach gehörigem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 196° und zeigte auch in ihren sonstigen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit dem von mir auf andere Weise erhaltenen Monoacetylderivat.

b) Die Base wurde ferner mit — ebenfalls überschüssigem — Anhydrid anhaltend gekocht. Hierbei entstand ein Gemisch des bei 196° schmelzenden Mono- und des bei 212° schmelzenden Diacetylderivates, und zwar in wechselnden Verhältnissen, je nachdem das Kochen kürzere oder längere Zeit fortgesetzt wurde. Eine bei 159° schmelzende Verbindung konnte bei diesem Versuch nicht beobachtet werden, ebensowenig wie bei dem vorhergehenden. Die fragliche Angabe dürfte wohl daher aller Wahrscheinlichkeit nach auf einen Druckfehler zurückzuführen sein.

¹⁾ Diese Berichte 20, 494.

Zum weiteren Vergleich wurde noch das Isodiphenyloxäthylamin mit Essigsäureanhydrid behandelt unter Einhaltung der sub a) angeführten Versuchsbedingungen. Es resultirte dabei ein schön krystallisirendes, bei 152—153° schmelzendes Monoacetylderivat, das aus Benzol in weissen, filzigen Nadeln, aus Alkohol in langen, farblosen Prismen herauskommt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}NO_2$.

Procente: C 75.29, H 6.67.

Gef. » » 75.43, » 6.70.

c) Benzoylverbindungen.

Monobenzoylderivat, $C_{14}H_{14}NO \cdot COC_6H_5$, entstand neben Diphenyloxäthylaminchlorhydrat beim Hinzufügen von Benzoylchlorid zu der in Benzol gelösten Base. Es löst sich in siedendem Aceton ausgiebig, ist sonst in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, in Säuren und Alkalien so gut wie unlöslich. Feine, verfilzte, seideglänzende Nadeln. Schmp. 236—237°.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{19}NO_2$.

Procente: N 4.42.

Gef. » » 4.83.

Dibenzoylderivat, $C_{14}H_{13}NO(COC_6H_5)_2$. Diphenyloxäthylamin wird von siedendem Benzoylchlorid unter Chlorwasserstoffentwicklung gelöst. Die Lösung schied beim Erkalten einen krystallinischen Körper ab, der nach Zugabe von etwas Benzol abfiltrirt, auf Thon getrocknet und zu wiederholten Malen mit Alkohol ausgekocht wurde. Der Körper zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln aus. Mikroskopische Täfelchen, die bei 254° zu einem gelben Oel schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{23}NO_3$.

Procente: C 79.81, H 5.46, N 3.33.

Gef. » » 79.59, » 5.78, » 3.54.

Das Verhalten gegen Säuren und Alkalien ist vollkommen gleich dem der Monoverbindung. Beim Erhitzen der Substanz entweder für sich oder im Chlorwasserstoffstrom entstanden schmierige Producte.

Da die Ausbeute an Dibenzoylderivat weit hinter der theoretischen zurückblieb, lag der Verdacht nahe, dass bei der Reaction noch ein zweiter Körper entstanden sei. Dem ist nun in der That so. Als nämlich das vom Biderivate ablaufende benzolische Filtrat zunächst vom Benzol durch Abdampfen, dann vom überschüssigen Benzoylchlorid durch Digeriren mit Natronlauge befreit wurde, hinterblieb ein fester Rückstand, welcher theils aus der schon bekannten Dibenzoylverbindung, theils und hauptsächlich aus einer neuen, in Alkohol leicht löslichen Substanz bestand. Letztere wurde dem Gemisch durch wiederholtes Extrahiren mit dem genannten Lösungsmittel entzogen und dann mehrmals aus Benzol umkrystallisirt. Der Körper

ist in Alkohol und heissem Benzol leicht, in Aether schwer löslich und schmilzt bei 186—187°. Enthält Krystallbenzol, das beim Erhitzen auf 90° rasch entweicht. Wie die Analyse darthut, ist er mit dem vorstehend beschriebenen Dibenzoylderivate isomer.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{23}NO_3$.

Procente: C 79.81, H 5.46, N 3.33.

Gef. » » 79.44, » 5.78, » 3.61.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Diphenyloxäthylamin besass den schon von Goldschmidt und Polonowska angegebenen Schmp. 161° und muss demnach als nahezu völlig rein bezeichnet werden¹⁾. Nichts destoweniger betrug die Menge der gewonnenen Isodibenzoylverbindung etwa 25 pCt. der Gesamtausbeute. Ziemlich die einzige Annahme, die man im Hinblick auf diese Beobachtungen machen kann, ist die, dass unter Einwirkung des Benzoylchlorids eine partielle Umlagerung der ursprünglichen Base in das niedrigschmelzende Isodiphenyloxäthylamin stattgefunden hatte. Zur Bestätigung dieser Ansicht wurde die auf andere Weise (aus Benzoïnoxim und Natriumamalgam) erhaltene Isobase mit kochendem Benzoylchlorid behandelt. Die entstandene klare Lösung schied beim Erkalten nichts aus, erstarrte aber beim Digeriren mit lauwarmer Natronlauge zu einer zunächst gallertartigen, dann allmählich krystallinisch werdenden Masse. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, schmolz die Substanz genau bei 186—187° und zeigte überhaupt eine völlige Uebereinstimmung mit dem früher aus der hochschmelzenden Base gewonnenen Nebenproducte.

Göthenburg, im April 1896.

221. Giacomo Ciamician und P. Silber: Zur Kenntniss der Tropinsäure.

(Eingegangen am 25. April.)

In unserer letzten Mittheilung über die Alkaloïde der Granatwurzelsrinde²⁾ haben wir eine neue Säure, die Granatsäure, beschrieben, welche durch Oxydation des *n*-Methylgranatolins entsteht und die wir als homolog mit der Tropinsäure aufgefasst haben.

Um über ihre Constitution Aufschluss zu erhalten, haben wir vorher einige Versuche mit der Tropinsäure angestellt, um an dieser

¹⁾ Dass die Base in absolut reinem Zustande um 1—2 Grade höher schmilzt, ist schon früher mitgetheilt worden: diese Berichte 28, 2523; vergl. Zanetti, Gazz. chim. 20, 687.

²⁾ Diese Berichte 29, 486.