

Dieselbe zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 350°. Von dem Isomeren unterscheidet sie sich besonders durch die viel geringere Löslichkeit in Alkohol, Eisessig, Salzsäure und alkoholischem Ammoniak. Der directe Beweis für die Stellung der Aminogruppe wird sich voraussichtlich durch Ueberführung in das zugehörige Phenylaminodioxypurin und dessen Oxydation zu Guanidin liefern lassen, ich musste aber aus Mangel an Material darauf verzichten.

19. Franz Sachs und Eduard Bry:
Ueber Condensation von aromatischen Nitrosoverbindungen
mit Methylenderivaten.

[Dritte Mittheilung.]

(Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.)

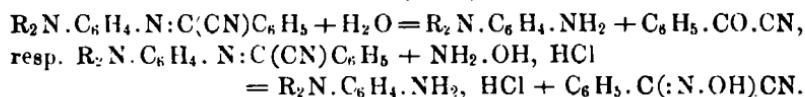
(Eingegangen am 16. Januar.)

In den Mittheilungen von P. Ehrlich und F. Sachs¹), sowie F. Sachs²) sind Verbindungen beschrieben worden, die aus den *p*-Nitrosoverbindungen tertärer aromatischer Amine und Methylen-derivaten nach folgender Reaction entstanden waren:



In der vorliegenden Arbeit haben wir an Stelle der tertären Verbindungen die Nitrosoverbindungen der secundären Basen Mono-Methyl- und Mono-Aethyl-Anilin benutzt, wobei es sich zeigte, dass diese ebenso gut reagiren und eine mindestens gleich grosse Krystallisations-fähigkeit in ihren Derivaten besitzen, wie die bisher verwandten tertären Basen. Ja, in einigen Fällen ist die Krystallisationsfähigkeit noch grösser als bei diesen, indem z. B. aus *p*-Nitrosomonomethyl-anilin und Cyanessigester ein krystallisiertes Product erhalten werden konnte, was mit den tertären Verbindungen bisher noch nicht gelungen ist.

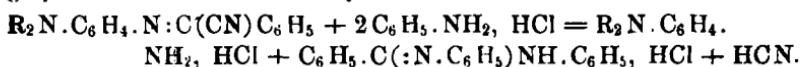
In den früheren Arbeiten sind zwei Spaltungen beschrieben worden, welche die Condensationsprodukte beim Erhitzen mit verdünnten Säuren und salzaurem Hydroxylamin erlitten; z. B.:



Die Verbindungen wurden also in Dialphylphenyldiamine und Ketone, resp. deren Oxime, gespalten. Wir haben nun untersucht, ob man auf analoge Weise durch Erhitzen mit Phenylhydrazinchlorhydrat

¹⁾ Diese Berichte 32, 2341 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 33, 959 [1900].

und Anilinchlorhydrat zu den entsprechenden Hydrazonen und Anilen gelangen könnte. Der Erfolg war ein verschiedener; während beim Erhitzen mit dem Phenylhydrazinsalz das Hydrazon des Benzoylcyanides erhalten werden konnte, ging die Reaktion bei der Einwirkung von salzaurem Anilin weiter, indem auch die Cyangruppe abgespalten wurde und als Endproduct ein Amidin entstand:



Die salzsauren Salze von Ammoniak, Methylamin und Methylanilin gaben bei der Einwirkung auf die Condensationsprodukte aus Benzoylcyanid und Nitrosodialphylanilinen unter den gleichen Bedingungen, wie sie beim Hydroxylamin u. s. w. eingehalten wurden, kein Resultat.

Zur Nomenclatur vergl. diese Berichte 32, 2344 [1899].

Experimenteller Theil.

p-Nitrosomonooäthylanilin und Benzoylcyanid: 4-Monoäthylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-phenyl,
 $\text{C}_8\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{C}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

4 g Nitrosomonooäthylanilin wurden in 30 ccm Alkohol gelöst, bis zum Sieden erhitzt und dann die Lösung von 3 g Benzoylcyanid in 20 ccm heissem Alkohol hinzugegeben. Als zu der siedenden Mischung 3 ccm einer gesättigten Sodalösung (in Wasser) hinzugesetzt wurden, trat innerhalb einiger Minuten ein Farbenumschlag von grün in dunkelrothbraun ein, welche Farbe bei halbstündigem Erwärmen auf dem Dampfbade noch intensiver wurde. Beim Erkalten krystallisierte das Condensationsproduct in dunkelrothen Nadeln aus, die zwei Mal aus 95-prozentigem Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether, Essigester, Aceton und Eisessig; sie schmelzen bei 112° (uncorr.). Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird die Verbindung in Benzoylcyanid und Monoäthylphenylendiamin zerlegt.

0.1919 g Sbst.: 0.5399 g CO_2 , 0.1012 g H_2O . — 0.20 g Sbst.: 29 ccm N (20°, 757 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3$. Ber. C 77.10, H 6.02, N 16.86.
 Gef. » 76.75, » 6.04, » 16.63.

p-Nitrosomonooäthylanilin und *p*-Nitrobenzoylcyanid:
 4-Aethylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-4'-nitrophenyl,
 $\text{C}_8\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{C}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$.

Das Condensationsproduct wurde in entsprechender Weise aus 4 g Nitrosomonooäthylanilin, 6 g *p*-Nitrobenzoylcyanid in 50 ccm Alko-

hol und 3 ccm Sodalösung erhalten. Seideglänzende Nadeln, im auffallenden Licht tiefgrün, im durchfallenden tiefroth. Schmp. 164°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, ausser Wasser; schwer löslich in kaltem Alkohol.

0.2258 g Sbst.: 37.8 ccm N (20°, 761.5 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_4$. Ber. N 19.05. Gef. N 19.29.

p-Nitrosomonomethylanilin und Benzylcyanid: 4-Methylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-phenyl,



Aus 5.4 g Nitrosokörper und 4.6 g Benzylcyanid mittels Soda in alkoholischer Lösung. Carminrothe, seideglänzende Nadeln. Schmp. 126°. Löslichkeitsverhältnisse gleich denen der Aethylverbindung.

0.1906 g Sbst.: 29.8 ccm N (24°, 766 m).

$C_{15}H_{13}N_3$. Ber. N 17.87. Gef. N 17.81.

p-Nitrosomonomethylanilin und *p*-Nitrobenzylcyanid: 4-Methylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-4'-nitrophenyl,



Aus 3.2 g Nitrobenzylcyanid und 2.7 g Nitrosomonomethylanilin in 20 ccm Alkohol und Soda. Seideglänzende Nadeln, im auffallenden Licht violet, im durchfallenden dunkelroth. Schmp. 188°. Löslichkeit wie bei den Vorigen.

0.1677 g Sbst.: 0.3943 g CO_2 , 0.0630 g H_2O .

$C_{15}H_{12}O_2N_4$. Ber. C 64.28, H 4.28.

Gef. » 64.12, » 4.19.

p-Nitrosomonomethylanilin und Cyanessigester: 4-Methylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-carbonsäureäthylester,



Die siedende Lösung von 4 g des Nitrosokörpers in 40 ccm Alkohol wurde mit 3.4 g Cyanessigester und mit 4 ccm 25-prozentiger Sodalösung versetzt. Nach 1/2-stündigem Kochen wurde die tiefbraune Lösung auf -20° abgekühlt, wobei sich kleine würfelförmige Krystalle abschieden, die im reflectirten Licht blaugrün, im durchfallenden gelbroth erschienen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, in der Wärme bedeutend leichter als in der Kälte. Schmp. 136°.

0.1498 g Sbst.: 0.3415 g CO_2 , 0.0756 g H_2O . — 0.2064 g Sbst.: 32.4 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{12}H_{13}O_2N_3$. Ber. C 62.33, H 5.62, N 18.18.

Gef. » 62.18, » 5.60, » 17.87.

Chlorhydrat des 4-Diäthylamidophenyl-cyan-azomethin-4¹-nitrophenyle.

Wie schon früher¹⁾ erwähnt wurde, scheidet sich, wenn man trocknen Chlorwasserstoff in die Lösung des Condensationsproductes aus Nitrosodiäthylanilin und Nitrobenzylcyanid in absolutem Aether einleitet, ein halogenhaltiger Körper aus. Dieser lässt sich aus trocknem Chloroform unter Zusatz von Ligroin umkristallisiren und stellt dann ein citronengelbes, amorphes Pulver vom Schmp. 194° dar. Nach der Analyse ist auf ein Molekül des Condensationsproductes ein Molekül Salzsäure angelagert, das durch Erhitzen oder Feuchtigkeit leicht wieder abgegeben wird.

0.174 g Sbst.: 0.0701 g AgCl .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 9.91. Gef. Cl 9.96.

Einwirkung von Hydrazin, Phenylhydrazin und Anilin auf die Condensationsproducte aus Nitrosodialphylanilinen und Benzylcyanid resp. Nitrobenzylcyanid.

1. **Hydrazin.**

2 g 4-Diäthylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-4¹-nitrophenyl²⁾ wurden in 30 ccm Alkohol mit einer Lösung von 3 g Hydrazinchlorhydrat in 20 ccm verdünntem Alkohol eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Unter Blausäureentwicklung wurde die Lösung hellgelb; aus der erkaltenen Lösung wurden durch Wasser gelblichweisse Krystalle gefällt, die nach dem Umkristallisiren aus Alkohol bei 57° schmolzen und sich als *p*-Nitrobenzoësäureäthylester erwiesen. Die Wirkung des Hydrazinchlorhydrates ist also die gleiche wie die verdünnter Mineral-säuren: das Condensationsproduct wird in Dimethyl-*p*-phenylen-diamin und *p*-Nitrobenzoylcyanid gespalten; dieses zerfällt beim Kochen mit Alkohol in *p*-Nitrobenzoësäureester und Blausäure.

2. **Phenylhydrazin.**

2 g des Condensationsproductes aus Nitrosodiäthylanilin und Benzylcyanid³⁾ wurden in 80 ccm Alkohol gelöst und mit der conc. wässrigen Lösung von 3 g Phenylhydrazinchlorhydrat 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei die tiefrothe Farbe in orangegelb überging. Beim Erkalten schossen aus der Lösung reichlich Krystallnadeln an, die jedoch unter dem Mikroskop noch die rothen Rhomben des Ausgangskörpers beigemischt zeigten. Deshalb wurden sie aus Benzol umkristallisiert. Wir erhielten daraus schwefelgelbe Nadeln, welche nach nochmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 152° schmolzen. Schwer löslich in heissem Alkohol und Benzol, fast un-

¹⁾ Diese Berichte 33, 963 [1900].

²⁾ Diese Berichte 32, 2346 [1899]. ³⁾ Diese Berichte 32, 3245 [1899].

löslich in diesen Lösungsmitteln in der Kälte, unlöslich in Wasser. Aus dem Condensationsprodukt von Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid wurde bei gleicher Behandlung derselbe Körper erhalten. Daraus und aus den Analysen folgt, dass der vorliegende Körper aus dem Ausgangsmaterial durch Ersatz des Dimethylphenylenediaminrestes mittels des Phenylhydrazinrestes entstanden ist und das Phenylhydrazon des Benzoylcyanids darstellt, das bisher noch nicht bekannt war, da Benzoylcyanid sich gegen Phenylhydrazin wie ein Säurechlorid verhält und Benzoylphenylhydrazin liefert.

Die Spaltung hat sich demnach in folgender Weise vollzogen:

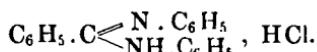


0.1872 g Sbst.: 0.5225 g CO₂, 0.0864 g H₂O. — 0.2016 g Sbst.: 0.5631 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.2425 g Sbst.: 40.4 ccm N (21°, 756 mm).

C₁₄H₁₁N₃. Ber. C 76.00, H 4.98, N 18.69.
Gef. » 76.14, 76.19, » 5.16, 5.13, » 19.00.

3. Anilin.

3 g Anilinchlorhydrat werden in wenig Wasser gelöst und mit 2 g des Condensationsproductes von Benzylcyanid und Nitrosodiäthylanilin in 20 ccm Aceton eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Zur Isolirung des entstandenen Reactionsproductes haben wir zwei Wege eingeschlagen; einmal liessen wir unter Zusatz von etwas Wasser erkalten. Dabei schied sich ein röthlichgelber, krystallinischer Körper aus, aus welchem man mit Benzol unverändertes Ausgangsmaterial auswaschen konnte. Der Rückstand erwies sich als halogenhaltig, auch nach dem Weglösen des überschüssigen Anilinchlorhydrates. Bei dem zweiten Verfahren dampften wir die acetonische Lösung auf dem Wasserbade ein, kochten mit Benzol aus und wuschen mit sehr verdünnter Salzsäure. Auf dem Filter blieb derselbe Körper wie vorher. Diese Verbindung konnte aus 95-prozentigem Alkohol unter Zusatz von Aether bis zur beginnenden Trübung in kleinen, weissen Nadelchen erhalten werden, die bei 286° schmolzen. Diese Krystalle erwiesen sich als das Chlorhydrat des schon mehrfach beschriebenen Diphenylbenzenylamidins,



Die Reaction ist also in der Weise vor sich gegangen, dass zunächst der Phenylendiaminrest durch die Anilgruppe ersetzt wurde und dann die CN-Gruppe durch NH.C₆H₅ unter Abspaltung von Blausäure, die beim Kochen der Acetonlösung reichlich entwich, verdrängt wurde. Das freie Amidin konnte leicht erhalten werden,

wenn man das Chlorhydrat in 50-prozentigem Alkohol löste und mit Ammoniak versetzte. Die Base schied sich alsdann ab und zeigte nach dem Umkristallisiren den Schmp. 144° des symm. Diphenylbenzenylamidins.

0.1939 g Sbst.: 18.2 ccm N (23°, 753 mm).

$C_{19}H_{16}N_2$. Ber. N 10.33. Gef. N 10.59.

Symm. Diphenyl-*p*-nitrobenzenylamidin,



Als 4 g des Condensationsproduktes von *p*-Nitrobenzylcyanid und Nitrosodiäthylanilin mit 6 g Anilinchlorhydrat in 50 ccm Alkohol gekocht wurden, zeigte sich bald Blausäuregeruch; nach kurzer Zeit schied sich ein orangefarbener Körper ab. Nach dem Abkühlen, Absaugen und Waschen mit Wasser, wurde mit Benzol nachgespült. Die zurückbleibende Verbindung erwies sich als ein Chlorhydrat. Die ihm zu Grunde liegende Base konnte indessen nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden, da sie beim Fällen amorph und in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Daher wurde nur das Chlorhydrat in folgender Weise rein dargestellt. Man löst das Rohprodukt in 50-prozentigem Alkohol und gießt in Natriumacetatlösung. Die abgeschiedene Base wird in Alkohol gelöst und tropfenweise concentrirte Salzsäure zugegeben; dabei fällt das salzaure Salz als fleischfarbener Niederschlag aus, der nach nochmaligem Umkristallisiren aus 50-prozentigem Alkohol bei 293° schmilzt.

0.1534 g Sbst.: 0.3609 g CO_2 , 0.0659 H_2O . — 0.1838 g Sbst.: 19 ccm N (23°, 755 mm). — 0.1548 g Sbst.: 0.0606 g $AgCl$.

$C_{19}H_{15}O_2N_3.HCl$. Ber. C 64.49, H 4.53, N 11.88, Cl 10.04.
Gef. » 64.18, » 4.76, » 11.63, » 9.68.

Beim Erhitzen der salzauren Salze von Ammoniak, Methylamin und Methylanilin mit den Condensationsprodukten aus Nitrosodialkylanilinen und Benzylcyanid, resp. dessen Nitroverbindung konnten nur die Ausgangskörper isolirt werden.