

6. Bixin nach dem abgeänderten Darstellungsverfahren aus Isobutylalkohol umgelöst, mit Äther nachgewaschen:

0.2326 g Sbst. gaben 0.1305 g Jodsilber, entspr. 7.40 %  $\text{OCH}_3$ .

7. Bixin Herzig:

1. 0.2288 g Sbst. gaben 0.1335 g Jodsilber, entspr. 7.40 %  $\text{OCH}_3$ . —

2. 0.2094 g Sbst. gaben 0.1169 g Jodsilber, entspr. 7.37 %  $\text{OCH}_3$ .

Zur Gegenüberstellung seien noch die Werte anderer Autoren hier angegeben. Von Riffart liegen Resultate nicht vor. Van Hasselt fand Werte, die einem Methoxylgehalt von 6.59 % und 6.47 % entsprechen.

Herzig gibt im Mittel 7.81 % an.

Die Resultate mit dem auf gewöhnlichem Wege hergestellten Bixin stimmen im wesentlichen mit den Werten Herzigs überein. Die aus Essigäther umgelösten Bixine dagegen ergaben Werte, die sich sehr der bei Herzig und Faltis<sup>1)</sup> angegebenen Zusammensetzung des Bixins von Pregl nähern.

Würzburg, im Februar 1917.

### 83. F. Kehrman: Einige Notizen, die Azin-Farbstoffe betreffend.

(Eingegangen am 15. Februar 1917.)

#### I. Zur Kenntnis des Phenyl-aposafranins.

(Gemeinsam mit René Speitel.)

Phenyl-aposafranin ist früher durch Einwirkung von Anilin auf 3-Chlorphenyl-phenazonium<sup>2)</sup> und auf Phenyl-phenazonium<sup>3)</sup> dargestellt und beschrieben worden (Formel I).

Hr. Geb. Rat. P. Ehrlich hatte einige Monate vor seinem kürzlich erfolgten Tode den Wunsch geäußert, Versuche mit diesem Körper machen zu können.

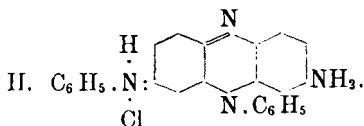
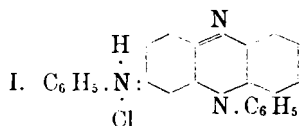
Da Phenyl-phenazonium und sein Chlorderivat immer noch zu den nicht eben leicht zugänglichen Substanzen gehören, so haben wir zur Darstellung größerer Mengen nach einem neuen Verfahren gesucht und dies in der Entfernung der Amino-Gruppe aus dem von Fischer

<sup>1)</sup> Herzig und Faltis, M. 35 [8], 1007.

<sup>2)</sup> O. Fischer und E. Hepp, B. 30, 1891 [1897].

<sup>3)</sup> F. Kehrman und W. Schaposchnikoff, B. 30, 2625 [1897].

und Hepp Pseudo-mauvein genannten Monophenyl-phenosafranin (Formel II) gefunden.



### Experimentelles.

Das Ausgangsmaterial war im Laboratorium von L. Cassella & Co. durch Zusammenoxydieren von *p*-Phenylendiamin mit Diphenyl-*m*-phenylendiamin dargestellt worden<sup>1)</sup>.

Die Entfernung der Amino-Gruppe gelingt auf dem gewöhnlichen Wege durch Diazotieren und Behandeln mit Alkohol, wenn man wie folgt arbeitet:

10 g Pseudomauvein-acetat werden in 100 ccm eines Gemisches von 80 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und 20 ccm Wasser kalt gelöst, auf 0° abgekühlt und durch tropfenweisen Zusatz einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 2 g Natriumnitrit diazotiert.

Die grünlichblaue Diazolösung wird dann in das gleiche Volumen Alkohol eingerührt und sich selbst überlassen, bis der Alkohol verdunstet ist und das Sulfat des Phenyl-aposafranins in krystallisiertem Zustande hinterbleibt.

Der zerriebene Rückstand wird mit wenig kaltem Wasser angerührt, abgesaugt, wodurch die überschüssige Säure nebst Natriumsulfat entfernt wird und der nunmehr verbleibende Rückstand mit viel kaltem Wasser ausgezogen, wobei ein blaues Nebenprodukt unlöslich bleibt und eine tiefviolette Lösung erhalten wird. Durch Aussalzen mit Natriumnitrat erhält man daraus das Nitrat als Niederschlag braunvioletter, mikroskopischer Nadelchen in noch nicht ganz reinem Zustande.

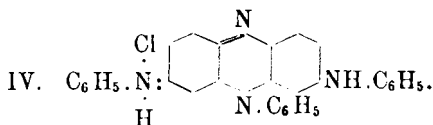
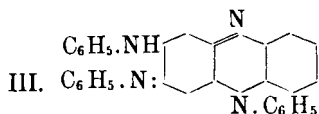
Um daraus die reine Base zu erhalten, löst man es in warmem Alkohol und fällt fraktioniert mit Natronlauge, wodurch zuerst ein amorpher, fast schwarzer, harziger Niederschlag ausgeschieden wird, den man absitzen läßt und von welchem man abgießt. Die abgegossene Lösung läßt nun bei vorsichtigem Wasserzusatz die hübsch krystallisierte Base ausfallen, welche man ihrerseits absaugt. Das dunkle Harz enthält noch Base, welche durch nochmaliges Lösen in Alkohol und fraktioniertes Füllen mit Lauge und Wasser gewonnen werden kann.

Die krystallisierte, schon recht reine Base wurde durch Erwärmen mit viel Wasser und der eben ausreichenden Menge Salpetersäure in eine heiße Lösung des Nitrats übergeführt und kochend filtriert

<sup>1)</sup> R. Nietzki, B. 29, 1442 [1896].

Aus dem erkaltenden Filtrat krystallisiert das reine Salz nunmehr in prächtigen, zentimeterlangen, messingglänzenden Nadeln, die man, wenn man will, nochmals aus siedend gesättigter alkoholischer Lösung zur Ausscheidung bringen kann, wenn es sich darum handelt, ein physiologisch reines Präparat darzustellen. Durch Zersetzung dieses Salzes mit Lauge kann daraus ganz reine Base erhalten werden.

Durch Einwirkung von Anilin auf Phenyl-aposafranin haben der eine von uns und Schaposchnikoff früher<sup>1)</sup> ein Anilino-phenyl-aposafranin erhalten und ihm die nachstehende Formel III eines 2,3-Dianilinoderivats erteilt, indem sie sich auf die Tatsache stützten, daß Aposafranin selbst von Anilin, wie es scheint, ausschließlich an Stelle 2 substituiert wird.



Der strikte Beweis für die Richtigkeit dieser Formel ist vor einigen Jahren durch die Synthese aus 4,5-Dianilino-*o*-chinon und Phenyl-*o*-phenyldiamin erbracht worden<sup>2)</sup>.

Wir wir gefunden haben, entsteht bei der Einwirkung von Anilin auf Phenyl-aposafranin noch ein zweiter Körper, der mit symmetrischem Diphenyl-phenosafuranin<sup>3)</sup> identifiziert werden konnte (Formel IV). Letzteres kann leicht durch Einwirkung von Nitroso-diphenylamin auf Diphenyl-*m*-phenyldiamin in beliebigen Mengen erhalten werden<sup>3)</sup>.

Man erwärmt Phenyl-aposafranin einige Zeit mit Anilin und Anilin-chlorhydrat auf etwa 180°. Kocht man dann die Schmelze wiederholt mit reinem Wasser aus, so geht neben Anilin und dessen Chlorhydrat ein rein blauer Farbstoff in Lösung, der sich mit wenig Kochsalz völlig aussalzen läßt, während das in Wasser ganz unlösliche Chlorid des 2,3-Anilino-phenyl-aposafranins zurückbleibt. Die Ausbeute an dem blauen Farbstoff ist zwar gering, jedoch zeigte er sich nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol in allen Eigenschaften identisch mit einem Präparat des Diphenyl-safraninchlorids, welches im Laboratorium von L. Cassella & Co. nach dem vorstehend angegebenen Verfahren dargestellt worden war. Dieses Chlorid ist in sehr viel siedendem Wasser etwas mit blauer Farbe löslich.

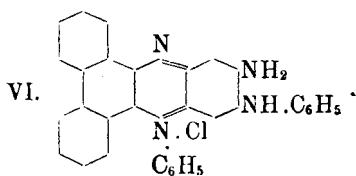
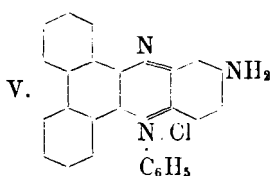
<sup>1)</sup> I. c.    <sup>2)</sup> Kehrmann und Cordone, B. 46, 3012 [1913].

<sup>3)</sup> Fischer und Hepp, A. 286, 206.

## II. Über die Konstitution des Anilino-Derivates aus 2-Amino-flavindulin.

(Gemeinsam mit Max Weilenmann<sup>1)</sup>).

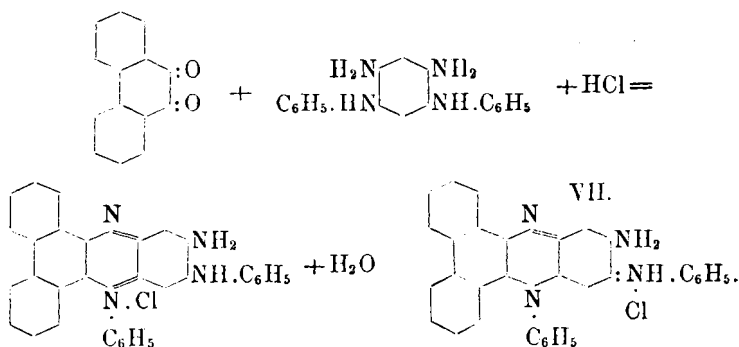
Vor mehreren Jahren haben der eine von uns und M. Stoffel<sup>2)</sup> gefunden, daß das 2-Amino-Derivat des sogen. Flavindulins (Phenylphenanthrophenazonium) (Formel V) von Anilin leicht substituiert wird. Dem erhaltenen Farbstoff wurde die Formel VI zuerteilt.



Die Tatsache, daß der Körper VI durch Zusammenschmelzen mit *o*-Phenylendiamin ein Fluorindin bildet, konnte dieser Formel zur Stütze dienen.

Den bestimmten Beweis, daß diese Formel richtig ist, haben wir durch die Synthese des Farbstoffes aus Phenanthrenchinon und 4.6-Dianilino-*m*-phenylendiamin erbracht.

Diese Kondensation verläuft recht glatt entsprechend folgender Gleichung:



Indessen ist es wahrscheinlich, daß dem einsäurigen Salz die *para*-chinoide Formel VII zukommt, wenn man den jetzigen Stand der Forschung berücksichtigt.

Wir haben anhangsweise noch den Farbstoff aus Benzil und Dianilino-*m*-phenylendiamin dargestellt.

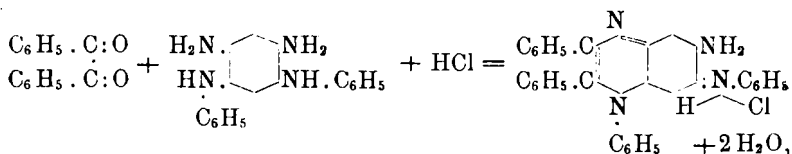
<sup>1)</sup> Max Weilenmann, Thèse de Docteur, Genève, Henry Kündig (1902).

<sup>2)</sup> B. 33, 399 [1900].

## Experimenteller Teil.

Zu einer heißen Eisessiglösung von etwas mehr als 1 Mol. Phenanthrenchinon wurde 1 Mol. Dianilino-*m*-phenylendiamin-dichlorhydrat in Anteilen hinzugefügt, wobei die entstehende Auflösung bald eine intensiv violettrote Farbe annimmt. Sobald diese an Tiefe nicht mehr zunahm, versetzten wir mit viel verdünnter Salzsäure, wodurch das Chlorid des Farbstoffes als violett-roter, krystallinischer Niederschlag ausgeschieden wurde. Dessen konzentrierte alkoholische Lösung schied nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure prächtig metallgrün glänzende, blättrige Krystalle ab, deren genaue Vergleichung mit dem früher<sup>1)</sup> erhaltenen und analysierten Einwirkungsprodukt des Anilins auf 2-Amino-flavindulin vollkommene Identität ergab.

Die Kondensation mit Benzil verläuft entsprechend der Gleichung:



falls man dem Salz des neuen Farbstoffes die parachinoide Formel erteilt.

0.5 g Benzil, 0.8 g Chlorhydrat wurden unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure mit der zur Auflösung eben ausreichenden Menge Eisessig erwärmt und die bald intensiv violettrot gewordene Flüssigkeit noch heiß mit dem gleichen Volumen verdünnter Salzsäure versetzt. Während des Erkaltes krystallisierte das Chlorid des Farbstoffes sehr vollständig in Gestalt metallgrüner Nadeln. Sie wurden abgesaugt und aus siedend filtrierter wäßriger Lösung nochmals mit etwas Salzsäure zur Ausscheidung gebracht. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

$\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{Cl}$ . Ber. Cl 7.09. Gef. Cl 7.07.

Auf Zusatz von Natriumcarbonat zur heißen, wäßrigen Lösung des Chlorids fiel die Base als rotbraunes Pulver aus, welches sich durch Umkrystallisieren aus Benzol in metallisch-grüne Blättchen verwandelte, deren Schmelzpunkt bei 235° lag. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blaugrün und wird beim Verdünnen mit Wasser zuerst rein blau und dann rotviolett.

Das Resultat der Stickstoffbestimmung zeigt, daß die Base, wie zu erwarten stand, in der Anhydrid-Form vorlag.

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_4$ . Ber. N 12.07. Gef. N 12.02.

Das Nitrat fällt aus der heißen Lösung des Chlorürs nach Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure während des Erkaltes fast vollständig in messingglänzenden Nadelchen aus, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Wurde bei 100° getrocknet und analysiert.

$\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_3$ . Ber. N 13.28. Gef. N 12.27.

<sup>1)</sup> l. c. Kehrman und Stoffel.

Das Chloroplatinat bildet ein in Wasser fast unlösliches dunkelrotes, bronzeglänzendes Pulver. Bei 100° getrocknet.

$(C_{32}H_{25}N_4Cl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 14.57. Gef. Pt 14.66.

Das Bichromat, ein in Wasser unlösliches rotbraunes Pulver, wurde durch Fällen der wäßrigen Chloridlösung mit Kaliumbichromat erhalten und bei 100° getrocknet analysiert. Im Filtrat wurde das Chlor bestimmt (vergl. die vorstehende Chlorbestimmung).

$(C_{32}H_{25}N_4)_2Cr_2O_7$ . Ber. C 67.01, H 4.36, Cr 9.07.  
Gef. » 66.89, » 4.54, » 9.20.

### III. Einige Beobachtungen über Indamine.

(Gemeinsam mit Wladislaus Poplawski<sup>1)</sup>).

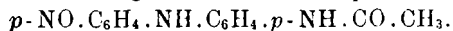
Wir haben einige aromatisch substituierte Indamine hergestellt, um zu sehen, ob vielleicht durch Einführung von Arylen in die Aminogruppe eine genügende Verbesserung der tinktoriellen Eigenschaften, insbesondere der Licht- und Säure-Beständigkeit, zu erzielen wäre, so daß man an eine praktische Verwendung solcher Farbstoffe denken könnte.

Es hat sich gezeigt, daß zwar leicht genügend waschechte Produkte zu erzielen sind, jedoch läßt die Säurebeständigkeit und insbesondere die Lichtechtheit der bisher von uns dargestellten Farbstoffe immer noch sehr zu wünschen übrig.

Die nachstehend kurz beschriebenen Farbstoffe sind meistens vom Typus des Toluylenblaus und durch Kondensation verschiedener, zum Teil nicht beschriebener Nitrosobasen mit dem gewöhnlichen *m*-Toluylendiamin erhalten worden.

#### Experimenteller Teil.

Wie vor längerer Zeit im Laboratorium von L. Cassella & Co. gefunden worden ist, läßt sich Acetyl-*p*-amino-diphenylamin ebenso leicht wie Diphenylamin in eine Nitrosobase umwandeln, deren Konstitution der folgenden Formel entspricht:



Die Verwendung dieses Körpers an Stelle von Nitroso-dimethylanilin oder Nitroso-diphenylamin zur Darstellung der verschiedenartigsten Chinonimid-Farbstoffe gestattet die glatte Einführung des *p*-Phenylendiamin-Restes, was unter anderem die Synthese gut licht- und waschechter Säure-Farbstoffe der Safranin-Reihe ermöglicht hat<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Wladislaus Poplawski, Inaug.-Dissert., Basel 1908, Druckerei Fr. Reinhardt.

<sup>2)</sup> Cassella & Co., D. R.-P. 185986, Verfahren zur Darstellung blauer Wollfarbstoffe (F. Kehrman), 1905.

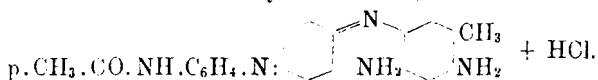
Zur Reinigung wurde das technische Produkt in der nötigen Menge kalter, verdünnter Natronlauge gelöst, filtriert, mit Essigsäure gefällt und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. So bildete es glänzende, rotbraune Nadeln, welche bei ungefähr 218° unter Zersetzung schmolzen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 105° getrocknet.

$C_{14}H_{13}N_3O_2$ . Ber. C 65.88, H 5.09, N 16.47.

Gef. » 65.92, » 5.66, » 16.24.

Auffallenderweise ist es nicht gelungen, die Acetylgruppe abzuspalten, ohne daß der Körper sich total zersetzte.

Indamin aus Nitroso-acetamino-diphenylamin und *m*-Toluylendiamin,



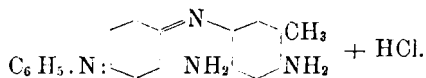
Eine bei Zimmertemperatur gesättigte alkoholische Lösung des Nitrosokörpers wurde mit etwas mehr als 1 Mol. Diamin und etwas Essigsäure versetzt und während mehrerer Stunden schwach, auf etwa 30°, erwärmt. Die nach beendeter Reaktion dunkelblaue Lösung wurde mit Wasser versetzt und der Farbstoff durch konzentrierte Kochsalzlösung als dunkelblaues, krystallinisches Pulver gefällt. Durch nochmaliges Lösen in Wasser von 60°, Filtrieren und Füllen mit NaCl gereinigtes Chlorid wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{21}H_{22}N_5OCl$ . Ber. C 63.71, H 5.56, N 17.70.

Gef. » 63.49, » 6.00, » 17.52.

Dunkelblaues, krystallinisches, beim Zerreiben kupferglänzendes Pulver, in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe löslich, färbt tannierte Baumwolle indigoblau. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit fuchsinroter Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser über grün und blau in rot übergeht.

Indamin aus Nitroso-diphenylamin und *m*-Toluylendiamin,

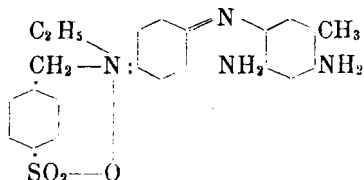


Darstellung wie vorher, unter vorsichtigem Erwärmen der alkoholischen Lösung auf 60°. Die Verbindung gleicht völlig der vorhergehenden, verträgt jedoch kein trocknes Erhitzen auf 100° ohne teilweise Zersetzung. Färbung auf tannierter Baumwolle und Lösungs-farbe in Schwefelsäure ganz wie bei der vorhergehenden. Wurde zur Analyse zuerst im Exsiccator und dann bei 60° getrocknet.

$C_{19}H_{19}N_4Cl$ . Ber. N 16.54, Cl 10.48.

Gef. » 16.61, » 10.19.

Indamin aus Nitroso-äthyl-benzyl-anilin-sulfosäure und *m*-Toluyldiamin,



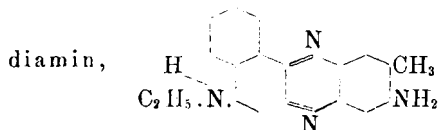
Die etwa 30° warme Lösung der Nitrososulfosäure in verdünntem Alkohol wurde zuerst mit Essigsäure, danach mit etwas mehr als 1 Mol. Diamin versetzt und so lange auf 60° erwärmt, bis die anfangs grüne Farbe in ein reines und intensives Blau übergegangen war. Aus der erkalteten Flüssigkeit schieden sich innerhalb 24 Stunden metallgrüne Krystalle aus, in Wasser sehr schwer, etwas leichter in Alkohol löslich. Die Substanz ließ sich ohne Zersetzung bei 100° trocknen.

$C_{22}H_{24}N_4SO_3$ . Ber. C 62.26, H 5.66, S 7.55.

Gef. » 61.94, » 6.31, » 7.84.

Natronlauge löst mit roter Farbe; konzentrierte Schwefelsäure löst gelbbraun, auf Wasserzusatz rot. Wolle wird in ganz schwach essigsaurem Bade ziemlich gut waschecht, aber schlecht lichtecht blau gefärbt. Auf tannierte Baumwolle zieht der Farbstoff ebenfalls mit blauer Farbe auf.

Azin aus Nitroso-äthyl- $\alpha$ -naphthylamin und *m*-Toluylen-



Bei der Wechselwirkung der vorstehenden Komponenten konnte keine Indaminbildung, sondern nur Entstehung des entsprechenden Azins beobachtet werden.

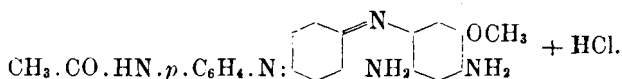
3 Mol. Chlorhydrat der Nitrosobase und 2 Mol. Diamin wurden in 50-prozentiger Essigsäure erwärmt, bis sich alles mit fuchsinroter Farbe gelöst hatte; dann wurde mit Wasser verdünnt, filtriert, mit Ammoniak die Base gefällt, getrocknet, in Benzol gelöst, nochmals filtriert und durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure das Chlorhydrat gefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden metallisch grüne Krystalle erhalten, welche zur Analyse bei 120° getrocknet wurden.

$C_{19}H_{18}N_4 \cdot HCl$ . Ber. N 16.54. Gef. N 15.40.

In Wasser und Alkohol löst sich das Salz mit fuchsinroter Farbe und orangegelber Fluoreszenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst grün; auf Wasserzusatz zuerst violett und dann rot.



Indamin aus Acetamino-nitroso-diphenylamin und  
1.2.4-Diamino-anisol,



Das Chlorhydrat des Diamino-anisols wurde durch Reduktion des entsprechenden Dinitrokörpers<sup>1)</sup> mit Zinn und Salzsäure, Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen zur Krystallisation erhalten. Die Darstellung des Indamins geschah nach dem beschriebenen Rezept in alkoholisch-essigsaurer Lösung unter Erwärmen auf 60°, Fälln mit Wasser und Kochsalz usw. Das Chlorhydrat wurde bei 110° getrocknet und analysiert. Es bildete ein violett-blaues, krystallinisches Pulver, welches beim Zerreiben und Drücken grünen Metallglanz zeigt.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_2 + \text{HCl}$ . Ber. C 61.23, H 5.34, Cl 8.62.

Gef. » 61.13, » 5.69, » 8.30.

Ausfärbung auf tannierter Baumwolle und Schwefelsäure-Reaktion wie beim entsprechenden Körper aus Toluylendiamin.

Indamin und Azin aus Nitroso-dimethylanilin und  
Diamino-anisol.

5 g Diamino-anisol-chlorhydrat wurden in Wasser gelöst, mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 10 g krystallisiertem Natriumacetat und dann mit einer auf 60° erwärmten Auflösung von 4.5 g Nitroso-dimethylanilin-chlorhydrat versetzt.

Der nach 1 Stunde tief dunkelblau gewordene Kolbeninhalt wurde auf etwa 2 l mit Wasser verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und während zwölf Stunden auf dem Wasserbade unter Durchleiten von Luft erhitzt. Aus der schließlich rot gewordenen Lösung wurde mit  $\text{NH}_3$  die Base gefällt, abgesaugt, getrocknet und zweimal aus Benzol umkrystallisiert.

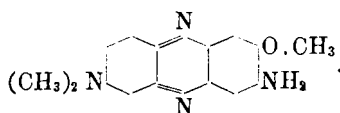
Braunrote, schwach metallglänzende Nadeln vom Schmp. 258°, nachdem das darin enthaltene Krystallbenzol entwichen ist.

Die Verbrennung und Stickstoff-Bestimmung ergaben:

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ . Ber. C 67.16, H 5.97, N 20.89.

Gef. » 66.95, » 6.37, » 21.14.

Es liegt demnach ein Azin von folgender Formel vor, welches sich von dem Toluylenrot dadurch unterscheidet, daß an Stelle eines Methyls ein Methoxyl eingetreten ist:



Konzentrierte Schwefelsäure löst zu einer dichroitischen, in dünner Schicht olivengrün, in dickerer rot erscheinenden Flüssigkeit, welche

<sup>1)</sup> C. Willgerodt, B. 12, 763 [1879].

auf Wasserzusatz über blau und violett nach rot umschlägt. Tannierte Baumwolle wird ähnlich wie von Neutralrot angefärbt.

Dimethylsulfat wird in Nitrobenzol-Lösung schon bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade leicht addiert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther gefällt, in Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, unangegriffenes Azin durch Ausschütteln mit Äther entfernt und die wäßrige Lösung nach dem Neutralisieren mit Salpetersäure mit festem Natriumnitrat ausgesalzen.

Aus der wäßrigen Lösung des Nitrats wurde das Chloroplatinat ausgefällt, abgesaugt, gewaschen und zur Analyse bei 110° getrocknet.

(C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>OCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. C 39.42, H 3.90, Pt 20.02.

Gef. » 39.81, » 4.24, » 20.30.

Tannierte Baumwolle wird violettrot gefärbt.

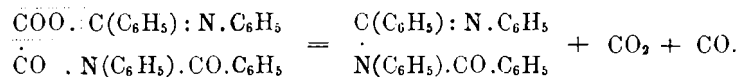
Lausanne, 6. Februar 1917, Org. Laborat. der Universität.

#### 84. Andreas Knust<sup>1)</sup> und Otto Mumm: Intramolekulare Umlagerungen und Ringschlüsse bei Abkömmlingen des Benzoyl-essigsäureamids.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. Februar 1917.)

Die Acylderivate der Säureamide sollten eigentlich in zwei isomeren Formen, R.CO.NH.CO.R<sub>1</sub> und R.C(:NH).O.CO.R<sub>1</sub>, auftreten. Statt dessen ist bisher immer nur ein einziges Produkt erhalten worden<sup>2)</sup>. Diesem teilt man gewöhnlich die erste der obigen Formeln zu, faßt es also als richtiges Diacylamin auf. Das ist aber sicher nicht immer berechtigt, wie das Beispiel des Di-benzoyl oxanilids von Mumm, Hesse und Volquartz<sup>3)</sup> zeigt. Dieser Stoff spaltet nämlich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt je 1 Mol. Kohlendioxyd und Kohlenoxyd ab und geht in Benzoyl-diphenyl-benzamidin über. Kohlendioxyd kann aber, wie die folgende Gleichung zeigt, beim Zerfall nur dann entstehen, wenn die Verbindung wenigstens halbseitig O-acyliert ist:



<sup>1)</sup> Andreas Knust, aus dessen Inaugural-Dissertation diese Mitteilung ein Auszug ist, hat in den letzten Augusttagen des Jahres 1916 an der Sommer-Heldentod gefunden. Mumm.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Mumm, Hesse und Volquartz, B. 48, 379 [1915].

<sup>3)</sup> l. c. S. 383.