

10. Wolfgang Müller: Darstellung neuer Δ^2 -Imidazolin-Derivate

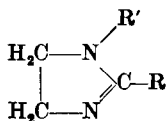
[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]

(Eingegangen am 10. Juli 1950)

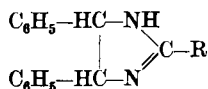
Die Kondensation von Stilbendiamin (*rac.*) mit aromatischen und heterocyclischen Carbonsäureestern bzw. mit Iminoäthern lieferte sieben neue 2-substituierte Diphenyl- Δ^2 -imidazoline, deren Eigenschaften festgelegt wurden.

In der Reihe der bislang in großer Zahl dargestellten, meist physiologisch wirksamen Imidazolin-Derivate¹⁻⁶⁾ handelt es sich stets hinsichtlich des Imidazolinringes um Äthylendiamin-Abkömmlinge, d. h. um 2-, 1.2-, oder 1-substituierte Δ^2 -Imidazoline (I).

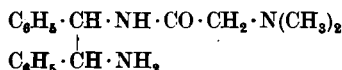
Es wurden nun durch Einführung zweier Phenylgruppen in die 4.5-Stellung und systematische Abwandlung der Seitenkette in der 2-Stellung Stilbendiamin-Abkömmlinge II gewonnen, von denen die Mehrzahl auf ihre physiologische Wirkung hin geprüft wurde.



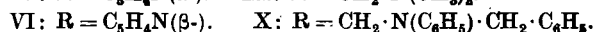
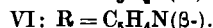
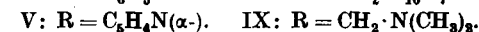
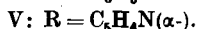
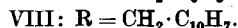
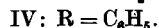
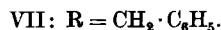
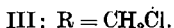
I.



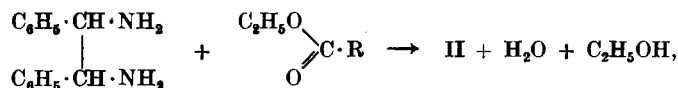
II.



XI.



Der systematische Aufbau des 4.5-Diphenyl- Δ^2 -imidazolin-Ringes II erfolgte durch Kondensation racemischen Stilbendiamins mit den Äthylestern aromatischer und heterocyclischer Säuren nach folgendem Schema:



(R = Aryl, Arylalkyl, Heterocyclus)

wobei die Kondensation verhältnismäßig leicht (im Einschlußrohr bei Temperaturen von 150–160°) eintritt. Bei Temperaturen um 200° jedoch bildet sich durch Selbstkondensation des Stilbendiamins als Nebenprodukt Tetraphenylpyrazin (Schmp. 244°) in erheblicher Menge (bis zu 7%). Die Gegenwart von Kondensationsmitteln (CaO usw.) ist bei Anwendung rein aliphatischer Ester notwendig, da sonst nur die entsprechenden Monoacylverbindungen unter

1) C. Djerassi u. R. Scholz, Journ. Amer. chem. Soc. **69**, 1688 [1947] (C. 1948 I, 676).2) G. Cavallini, Chem. Abstr. **41**, 6989 [1947].

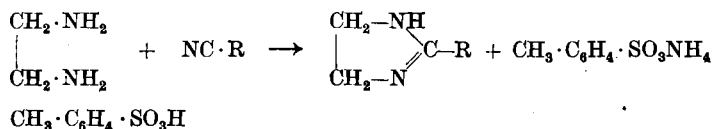
3) P. Kyrides u. B. Zienty, C. 1948 I, 677.

4) Soc. pour l'industrie chim. à Bâle, Chem. Abstr. **42**, 616 [1948].5) M. Protiva u. J. Urban, Chem. Abstr. **42**, 8188 [1948].6) Ciba Ltd. Swiss, Chem. Abstr. **43**, 6240 [1949].

Alkoholaustritt entstehen, was gleichfalls A. J. Hill u. S. R. Aspinall⁷⁾ bei Kondensationen mit Äthylendiamin beobachteten. Monoacylverbindungen aromatischer Ester waren in keinem Falle zu fassen. Ein basisch substituierter aliphatischer Ester, der Dimethylaminoessigsäure-äthylester, war mit Stilbendiamin überhaupt nur zur Monoacylverbindung XI umzusetzen, die bei Ringschlußversuchen aller Art (sauren und alkalischen) stets zerstört wurde.

Um im letztgenannten Falle zum Ziel zu kommen, wurde Stilbendiamin mit Chloracetiminoäther-hydrochlorid umgesetzt zum 2-Chlormethyl-4.5-diphenyl- Δ^2 -imidazolin (III) nach der Arbeitsweise von W. Klarer und E. Urech⁸⁾, wobei die Reaktionstemperatur 60° betragen muß; bei tiefen Temperaturen tritt die Reaktion nicht ein, oberhalb 60° tritt vermutlich Ringsprengung in 2-3-Stellung ein. III wurde mit Dimethylamin (in Benzol) bzw. Benzylanilin (in Alkohol) zu 2-[Dimethylamino-methyl]-4.5-diphenyl- Δ^2 -imidazolin (IX) bzw. 4.5-Diphenyl-2-[N-phenyl-N-benzyl-aminomethyl]- Δ^2 -imidazolin (X) umgesetzt.

Versuche, die Ausbeuten beim Ringschluß durch Umsatz von Stilbendiamin-mono-*p*-toluolsulfonat (Schmp. 170°) mit aromatischen oder aliphatischen Nitrilen zu erhöhen, mißlangen. Obwohl sich auf analogem Wege Privin (2- α -Naphthyl-methyl- Δ^2 -imidazolin) u. Priscol (2-Benzyl- Δ^2 -imidazolin)⁹⁾ u. a. mit 90–95-proz. Ausbeute darstellen lassen, erhielten wir stets nur Isoamarin (2.4.5-Triphenyl- Δ^2 -imidazolin, IV), welches auch vom Stilbendiamin-mono-*p*-toluolsulfonat allein bei einer Reaktionstemperatur oberhalb 170° geliefert wird. So konnte bei Umsetzungen mit Benzylecyanid, α -Naphthyl-acetonitril u. a. nur Isoamarin und z. Tl. unverändertes Nitril wiedergefunden werden. Die Deutung dieses Reaktionsverlaufes ist nur unter der Annahme eines vorzeitigen teilweisen Zerfalles des Stilbendiamin-Moleküls unter dem Einfluß der salzartig gebundenen *p*-Toluolsulfonsäure möglich. Die Reaktion nach Oxley und Short⁹⁾ folgt nachstehendem Schema:



In der folgenden Tafel sind Vorversuche zu einer Untersuchung der Kondensation von Stilbendiamin mit Nitrilen zusammengestellt.

Tafel. Kondensation von Stilbendiamin mit Nitrilen

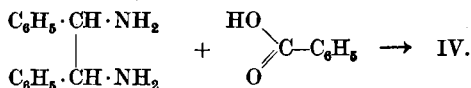
Nitril	Sdp.	Reaktions-Temperatur	Reaktions-dauer	Endprodukt
Dimethylamino-acetonitril	138°/760 Torr	140°	40 Min.	Fluoreszierendes rotes Öl
Benzylecyanid	105°/12 Torr	175° 200°	je 30 Min.	Isoamarin Schmp. 199°
α -Naphthyl-acetonitril	197°/18 Torr	175° 200°	je 30 Min.	Isoamarin Schmp. 199°

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 822 [1939].

⁸⁾ Helv. chim. Acta **27**, 1773 [1944].

⁹⁾ P. Oxley u. W. F. Short, C. 1948 I, 674.

Es muß angenommen werden, daß das sulfonsaure Salz des Stilbendiamins thermisch zerfällt, wobei gegenüber dem Äthylendiamin die Einführung der 2 Phenylgruppen eine Lockerung der C—C-Bindung bewirken dürfte, ähnlich dem Stoffpaar Äthylenglykol-Hydrobenzoin. Das Zerfallsprodukt kondensiert sich dann mit unverändertem Diamin zum Isoamarin; es ist anzunehmen, daß dies Benzoessäure ist:



Folgende Δ^2 -Imidazolin-Verbindungen wurden neu hergestellt:

- 2-Chlormethyl-4.5-diphenyl- Δ^2 -imidazolin (III),
 4.5-Diphenyl-2- α -pyridyl- Δ^2 -imidazolin (V),
 4.5-Diphenyl-2- β -pyridyl- Δ^2 -imidazolin (VI),
 4.5-Diphenyl-2-benzyl- Δ^2 -imidazolin, „Diphenylpriscol“ (VII),
 4.5-Diphenyl-2-[α -naphthyl-methyl]- Δ^2 -imidazolin, „Diphenylprivin“ (VIII),
 2-[Dimethylaminomethyl]-4.5-diphenyl- Δ^2 -imidazolin (IX),
 4.5-Diphenyl-2-[*N*-phenyl-*N*-benzyl-aminomethyl]- Δ^2 -imidazolin, „Diphenylantistin“ (X), ferner die offene Verbindung:

N-Dimethylaminoacetyl-stilbendiamin (XI).

Bis auf den basisch-aliphatisch substituierten Ringkörper IX sind alle Verbindungen kristallin-nadelförmig, farblos, z. Tl. hochglänzend, aus wäßrigem Alkohol umkristallisierbar und mit Ammoniak aus salzsaurer oder essigsaurer Lösungen fällbar. Sie bilden hochschmelzende Hydrochloride.

Als Kriterium für das Vorliegen des Imidazolinringes kann die Bildung von Silbersalzen (am N-Atom 1) gelten. Das Salz fällt bei Zugabe einer schwach ammoniakalisch-alkoholischen Silberlösung zu der alkoholischen Lösung der Base sofort weiß und feinkristallin aus. Die Salze sind etwas lichtempfindlich.

Zur physiologischen Testung der Stoffe V–VIII und XI wurden die Wirkung am peripheren Gefäß (Kaninchenohr nach Krawkow-Pissemiski) und die spasmolytische Wirkung am Kaninchendarm (Vergleich mit Atropin) gemessen. Entgegen der praktisch unwirksamen offenen Verbindung XI kommt den ringförmigen Verbindungen eine, wenn auch geringe Wirkung zu, die, konstitutionell bedingt, erheblich differiert. So erweist sich der auch im Neoantergan (*N,N*-Dimethyl-*N'*- α -pyridyl-*N'*-*p*-methoxy-benzyl-äthylendiamin) und Pyribenzamin (*N,N*-Dimethyl-*N'*- α -pyridyl-*N'*-benzyl-äthylendiamin) u. a. enthaltene α -Pyridyl-Rest doppelt so wirksam wie der entsprechende β -Rest, was N. Sperber und Mitarbeiter¹⁰⁾ bei Pyridylsubstitutionen an Benzhydrylalkaminäthern ebenfalls hinsichtlich der Antihistamin-Wirkung bestätigen. P. Viaud¹¹⁾ stellt ebenfalls eine Desaktivierung durch eine andere als die α -Bindung fest. Die höhere Wirkung von VII gegenüber VIII beweist, daß Erhöhung der Benzolringzahl im Molekül wirkungsschwächend wirkt. Zugleich sinkt die Löslichkeit der Salze (s. „Diphenylantistin“), deren geringe pH-Werte sie zur Injektion unbrauchbar machen.

Hinsichtlich der C-Zahl scheint die optimale Wirkung (bei fehlender oder nur geringer Toxizität) an den Bereich von C¹⁶–C¹⁷ gebunden zu sein, unabhängig von dem sonstigen Molekülcharakter dieser Antihistamin-Verbindungen. IX entspricht zwar diesen Bedingungen, ist aber als Dihydrochlorid zu sauer.

¹⁰⁾ C. (Akademie-Verlag) 1949 II, 210.

¹¹⁾ C. (Verlag Chemie) 1947 I, 446.

Beschreibung der Versuche

Das in größeren Mengen benötigte Stilbendiamin wurde nach J. Lifschitz und J. G. Bos¹²⁾ dargestellt.

4.5-Diphenyl-2- α -pyridyl- Δ^2 -imidazolin (V): 10.6 g Stilbendiamin (Schmp. 81°) (2 Mol) wurden mit 3.8 g Picolinsäureäthylester (1 Mol) 36 Stdn. im Einschmelzrohr auf 150–160° erhitzt. Nach Erkalten der gelben optisch klaren Schmelze schieden sich moosartige Nadelaggregate aus. Beim Lösen des Rohrinhalts in Äther fällt das Rohprodukt sofort aus; es wird scharf abgesaugt und mit Äther von gelben Schmierungen gereinigt. Aus heißem Äthanol oder Methanol ist es leicht und schnell durch Wasserzusatz in weißen glänzenden Nadeln fällbar; Schmp. 152°. Ausb. 4.85 g (= 65%; ber. auf 1 Mol Stilbendiamin). Leicht löslich in Methanol und Äthanol, löslich in Äther, unlöslich in Wasser. $C_{20}H_{17}N_3$ (299.2) Ber. N 14.04 Gef. N 13.90, 13.93 (Kjeldahl).

4.5-Diphenyl-2- β -pyridyl- Δ^2 -imidazolin (VI): 20 g Stilbendiamin (1 Mol) wurden mit 13 g Nicotinsäureäthylester (0.9 Mol) im Einschmelzrohr 27 Stdn. auf 155° erhitzt. Die fast restlos durchkristallisierte gelbe Schmelze wurde mit wenig trockenem Äther digeriert, der unlösliche kristalline Anteil aus essigsaurer Methanolösung mit Ammoniak umgefällt, wobei lange, filzige, glänzende Nadeln vom Schmp. 159° ausfielen; Ausb. 6 g (= 21% d.Th.). Leicht löslich in absol. Äthanol, löslich in Äther, Äthanol, Methanol, unlöslich in Wasser.

Das Hydrochlorid von VI ist stark hygroskopisch; Schmp. 239–240° (Zers.).

Silbersalz: Schmp. 215–216° (Zers.).

4.5-Diphenyl-2-benzyl- Δ^2 -imidazolin (VII): 12 g Stilbendiamin (2 Mol) wurden mit 5.1 g Phenylessigester (1 Mol) im Einschmelzrohr 30 Stdn. auf 155° erhitzt. Die nach Erkalten z.Tl. grobkristallin erstarrte gelbe Schmelze wurde mit wenig Äther digeriert, die unlöslichen weißen Kristalle abgesaugt und aus essigsauerm Methanol mit Natronlauge umgefällt, wobei die Base amorph ausfällt. Aus Methanol (1 : 1) lange, weiße Nadeln vom Schmp. 139–140°; Ausb. 3.4 g (= 38.5%). Leicht löslich in Methanol und Äthanol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

$C_{22}H_{20}N_2$ (312.2) Ber. C 84.56 H 6.45 N 8.97 Gef. C 84.14 H 6.58 N 8.89.

Die salzsaure Lösung der Base wurde i. Vak. über Schwefelsäure eine Woche stehen gelassen. Es schieden sich Kristalle des Hydrochlorids ab, die nur schwach hygroskopisch sind; Schmp. 129–130° (Zers.).

Perchlorat: Schmp. 155.5°. Silbersalz: Schmp. etwa 130° (Zers.).

4.5-Diphenyl-2-[α -naphthyl-methyl]- Δ^2 -imidazolin (VIII): 10.6 g Stilbendiamin (2 Mol) wurden mit 5.7 g α -Naphthyl-essigsäureäthylester (1 Mol) 28 Stdn. auf 160–170° erhitzt, wobei nach beendigter Reaktion bereits in der 170° heißen Schmelze starke Kristallbildung bestand. In der Kälte kristallisierte die Schmelze restlos durch. Bei Digerieren mit Äther werden die völlig ätherunlöslichen Kristalle sofort rein gewonnen. Umkristallisieren aus wäßr. Alkohol gibt lange Nadeln vom Schmp. 175–176°; Ausb. 2.2 g (= 24.4%). Löslich in Äthanol und Methanol, unlöslich in Äther und Wasser.

$C_{26}H_{22}N_2$ (362.2) Ber. N 7.73 Gef. N 7.69.

Silbersalz: Schmp. 140–145° (Zers.).

2-Chlormethyl-4.5-diphenyl- Δ^2 -imidazolin-hydrochlorid (Hydrochlorid von III): 13 g Stilbendiamin (1 Mol) werden mit etwa 13 g (1.25 Mol) frisch(!) bereitetem Chloracetiminoäther-hydrochlorid¹³⁾ in 100 ccm absol. Alkohol (500 ccm-Kolben, Rückfluß) 4 Stdn. unter öfterem Umschütteln bei 55° stehengelassen, wobei allmählich schwache Gelbfärbung auftritt. Die Lösung riecht stark nach Ammoniak; es bleibt stets ein Bodenkörper. Nach Abkühlen auf 0° werden 50 ccm mit trockenem Salzsäuregas gesättigten absol. Alkohols zugegeben. Nach Zufügen weiterer 100 ccm absol. Alkohols wird 1½ Stdn. lang auf 60° gehalten, dann warm filtriert.

¹²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 59, 173 [1940]; vergl. Taro Hayashi, Chem. Abstr. 41, 6561 [1947].

¹³⁾ E. Schmidt. B. 47, 2547 [1914].

Der Filtrerrückstand ist gering und besteht aus fast reinem Ammoniumchlorid und etwas Stilbendiamin-dihydrochlorid.

Das saure Filtrat wird bei 45° i. Vak. trockengedunstet, wobei ein fast rein weißes Salz hinterbleibt, das durch Kochen mit wasserfreiem Aceton von gelblichen Verunreinigungen (Chloressigsäureäthylester u. a.) befreit und vollkommen rein weiß und kristallin erhalten wird. Das Gemisch von unverbrauchtem Stilbendiamin-dihydrochlorid und dem Hydrochlorid des 2-Chlormethyl-4,5-diphenyl-imidazolins wird mit heißem absol. Alkohol behandelt, in dem dieses leichtlöslich, das Stilbendiamin-dihydrochlorid schwerlöslich ist. Abdunsten des Filtrats i. Vak. gibt das Hydrochlorid von III, das nochmals in gleicher Weise gereinigt wird; Schmp. 225° (Zers.). Farblose Nadeln und Würfel aus Wasser; Ausb. 9.3 g (= 50%). Leicht löslich in absol. Äthanol, ziemlich schwer löslich in Wasser.

$C_{16}H_{15}N_2Cl \cdot HCl$ (307.1) Ber. C 62.53 H 5.25 N 9.12 Gef. C 62.66 H 5.12 N 8.99.

Die freie Base III (aus alkohol. Lösung mit Ammoniak) fällt meist ölig aus; sie bildet aus verd. Äthanol Nadeln, schmilzt bei 89° und ist in Äther löslich. Arbeitet man oberhalb 60°, so erhält man außer geringen Mengen des Hydrochlorids von III eine Verbindung vom Schmp. 199–200°, die in absol. Alkohol leichter löslich ist als die erstgenannte und beim Erkalten aus wäßr. Lösung leicht gallertartig, dann kristallin werdend ausfällt. Die mit Ammoniak ausfällbare Base bildet nach Umkristallisieren aus Alkohol lange Nadeln vom Schmp. 78–80°. Vermutlich besitzt die Verbindung keinen Imidazolinring mehr.

Pikrat: Entsteht aus heißer Hydrochlorid-Lösung mit Pikrinsäure als ölige Abscheidung. Aus Äthanol + Wasser oberhalb 70° öliges Produkt, nicht kristallisierend, unterhalb 70° nach Anreiben pulvrig, feinkristallin, citronengelb; bei langsamem Erkalten lange Nadeln vom Schmp. 136–137° (Zers.).

2-[Dimethylamino-methyl]-4,5-diphenyl- Δ^2 -imidazolin-dihydrochlorid (Dihydrochlorid von IX): 2 g Hydrochlorid von III werden mit der etwa 6fachen Menge Dimethylamin (in Benzol, 33%) im Einschmelzrohr 48 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach Erkalten scheiden sich aus der schwach gelblichen Lösung große tafelförmige Kristalle vom Schmp. 169° ab (reines Dimethylamin-hydrochlorid hat den Schmp. 170°).

Abdunsten des alkal. Filtrats i. Vak. hinterließ ein braunrotes, stark riechendes Öl, das in absol. Alkohol gelöst und mit einem Überschuß salzsäurehaltigen Alkohols versetzt wurde. Eindunsten der klaren blaßgelben Lösung hinterläßt ein Salz, das mit kaltem Aceton reingewaschen wird. 2–3maliges Umkristallisieren aus absol. Alkohol unter Petroläther-zusatz lieferte das reine Dihydrochlorid vom Schmp. 216° (Zers.); Ausb. 0.7 g (= 30.5%). Weiße, glänzende, nicht hygroskopische Nadeln von säuerlich-bitterem Geschmack. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in warmem absol. Äthanol, Propanol und Chloroform; daraus fällbar mit Petroläther, unlöslich in Aceton.

$C_{18}H_{21}N_3 \cdot 2HCl$ (352.1) Ber. C 61.34 H 6.58 Gef. C 61.88 H 6.61.

Die freie Base ist ein farbloses, dünnflüssiges, geruchloses Öl; leicht löslich in Wasser.

Pikrat: Feinkristallines Pulver vom Schmp. 242–243° (Zers.). Sehr leicht löslich in absol. Äthanol.

4,5-Diphenyl-2-[N-phenyl-N-benzyl-aminomethyl]- Δ^2 -imidazolin (X): 3.1 g Hydrochlorid von III (1 Mol.) wurden in einem 50 ccm-Kölbchen mit 4.58 g Benzylanilin (2.5 Mol.) (Schmp. 36°) und 15 g absol. Alkohol im Ölbad auf 100–110° erhitzt, wobei der Alkohol langsam abdestillierte. Die Schmelze wurde weitere 3 Stdn. auf derselben Temperatur gehalten, wobei sie tiefgrün bis blau wurde und zu einer festen kristallinen Masse erstarrte, die mit Wasser versetzt selbst in der Hitze kaum in Lösung ging. Das saure Gemisch wurde mit überschüss. Natriumhydrogencarbonat versetzt, wobei sich grüne Massen abschieden.

Die Extraktion mit Äther lieferte 3 Schichten. Die obere, braungelbe Ätherschicht hinterließ nach Abdunsten des Äthers ein bräunliches Öl, das bei Versetzen mit Salzsäure grün wird. Das Öl scheint ein Gemisch von Farb- und Leukobase eines Triphenylmethanfarbstoffes zu sein.

Die mittlere Schicht bestand aus in Äther und Wasser unlöslichem Hydrochlorid von X, das aus Alkohol umkristallisiert den Schmp. 216–217° (Zers.) besaß. Kurze,

weiße, hochglänzende Nadeln. Löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Äthanol und in kochendem Wasser, gut löslich in Wasser bei geringer Äthanolzugabe, unlöslich in Chloroform.

$C_{29}H_{27}N_3 \cdot HCl$ (453.7) Ber. C 76.60 H 6.22 Gef. C 75.36 H 6.36.

Aus der alkohol. Lösung wurde durch Fällen mit Ammoniak die Base X vom Schmp. 148° (umkristallisiert) erhalten. Kurze, weiße, geschmacklose Nadeln. Löslich in Äthanol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser; Ausb. (reinst) 1.6 g (= 35.3%).

$C_{29}H_{27}N_3$ (417.2) Ber. C 83.41 H 6.52 Gef. C 82.89 H 6.43.

Wegen geringer Löslichkeit des Hydrochlorids von X in Wasser konnte X als Hydrochlorid aus alkalischem Milieu isoliert werden.

Das Pikrat ist ein nicht kristallisierendes, braunes Öl.

N-Dimethylaminoacetyl-stilbendiamin (XI): 21.2 g Stilbendiamin (2 Mol.) wurden mit 6.6 g Dimethylamino-essigsäureäthylester (Sdp.₇₆₀ 149–150°) (1 Mol.) im Einschmelzrohr 40 Stdn. auf 165° erhitzt. Die gelbe Schmelze kristallisierte erst nach 2 Tagen restlos durch. Sie wurde mit wenig Äther digeriert; die abgesaugten weißen Kristalle wurden mit Äther gut gewaschen und aus heißem Benzol umkristallisiert, aus dem sie beim Erkalten in sehr langen, weißen, glänzenden Nadeln anschießen. Das Rohprodukt zeigte den Schmp. 145–146°, das reine Kristallisat den Schmp. 164.5°.

Das äther. Filtrat wurde wie folgt aufgearbeitet: Nach Abdunsten des Äthers wurde mit Methanol aufgenommen, mit Salzsäure (1 : 1) versetzt und auf dem Wasserbad trockengedampft. Die Trennung der vorliegenden Hydrochloride des unveränderten Stilbendiamins und der Base XI erfolgte durch Kochen mit absol. Alkohol, in dem nur das Salz der Base XI in Lösung geht, aus der sie mit konz. Natronlauge gefällt, abgesaugt, heiß mit Wasser gewaschen (Entfernung von wasserlöslichem Stilbendiamin) und aus Benzol umkristallisiert wird; Ausb. 4.6 g (= 31%). Die Base XI ist leicht löslich in Methanol, Äthanol und heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in heißem Wasser.

$C_{18}H_{23}ON_3$ (297.2) Ber. C 72.67 H 7.79 N 14.14 Gef. C 72.55 H 7.53 N 14.01, 14.12.

Die Base ist luftbeständig, Carbaminatbildung wurde nicht beobachtet. Spuren von Verunreinigungen bewirken starke Schmp.-Erniedrigungen. Die Substanz läßt sich mit Ammoniak oder Natronlauge aus essigsaurer Lösung unverändert umfällen.

Das Dihydrochlorid von XI schießt aus absol. Alkohol in langen, weißen, glänzenden Nadeln an und hat den Schmp. 225–226° (Zers.). Löslich in heißem absol. Äthanol, sehr leicht löslich in Methanol, Äthanol und Wasser, schwerlöslich in kaltem absol. Alkohol. Spuren von Wasser im Alkohol verhindern ein Auskristallisieren des Salzes.

$C_{18}H_{23}ON_3 \cdot 2HCl$ (370.1) Ber. Cl 19.16 Gef. Cl 19.11, 19.05.

Dipikrat: Gelbes Pulver vom Schmp. 239–240° (Zers.).

Stilbendiamin-mono-*p*-toluolsulfonat: 2.65 g Stilbendiamin (1 Mol.) werden mit der wäßr. Lösung von 2.375 g *p*-Toluolsulfonsäure + 1H₂O (Schmp. 103–104°) (1 Mol.) auf dem Wasserbad trocken gedunstet. Es hinterbleibt ein weißes Salz vom Schmp. etwa 170°, das aus 96-proz. Alkohol umkristallisiert in langen, glänzenden Nadeln anfällt. Aus Methanol ist es nicht umkristallisierbar; beim Umkristallisieren aus Isopropylalkohol, Butanol usw. steigt der Schmelzpunkt auf 177–178°, bei 215° tritt Zersetzung ein.