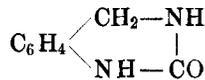


342. H. G. Söderbaum: Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols.

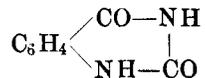
[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

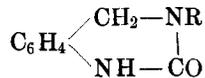
Wie ich in einer früheren Mittheilung in Gemeinschaft mit Prof. O. Widman <sup>1)</sup> gezeigt habe, erhält man bei der Oxydation des Phen-dihydroacimiazins



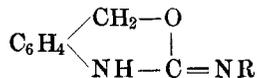
eine Substanz, welcher die empirische Formel  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$  zukommt. Die Eigenschaften dieses Körpers stimmen nun mit denjenigen des von P. Griess <sup>2)</sup> zuerst dargestellten, später von W. Abt <sup>3)</sup> näher untersuchten, sogenannten Benzoylenharnstoffs



so nahe überein, dass die Identität der beiden Körper wohl kaum bezweifelt werden kann. Wir ersahen in diesem Umstand einen Beweis dafür, dass die von uns unlängst dargestellten und als Miazine bezeichneten Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols <sup>4)</sup> wirklich nach der Constitutionsformel:



zusammengesetzt und nicht etwa als Mazoxine <sup>5)</sup>:



aufzufassen sind, welche letztere Annahme nicht ohne Weiteres von der Hand zu weisen war, da sie bis zu einem gewissen Grade mit dem von Gabriel <sup>6)</sup> dargestellten Aethylenpseudoharnstoff unverkennbare Analogien darbieten.

Es ist indessen zu bemerken, dass wir bezüglich des Schmelzpunktes auf einen Vergleich des Benzoylenharnstoffs mit dem von uns dargestellten Oxydationsproducte verzichten mussten, da beide Körper oberhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure schmelzen. Es liegen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2939.

<sup>2)</sup> Diese Berichte II, 415; XI, 1985.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem., N. F. 39, 140.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXII, 1665 und 2933.

<sup>5)</sup> Bezüglich der Nomenclatur vergl. O. Widman, Zur Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten. Journ. für prakt. Chem., N. F. 38, 189.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XXII, 1139.

somit in der Literatur keine Angaben über den Schmelzpunkt des Benzoylenharnstoffs vor. Zur Vervollständigung der Beweisführung erschien es jedoch, um genauere Daten zu erhalten, sehr wünschenswerth, auch solche Oxydationsproducte der Phenmiazine in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, deren Schmelzpunkte in der üblichen Weise bestimmbar sind.

Vorausgesetzt, dass die von Widman und mir in Bezug auf die Constitution der fraglichen Körperklasse ausgesprochene Ansicht zutrifft, war es a priori wahrscheinlich, dass man durch geeignete Oxydation des Phenmethyldihydroacimiazins zu einem Phenmethyldiacimiazin gelangen würde, dessen Identität mit dem von W. Abt aus *o*-Amidobenzmethylamid und Harnstoff dargestellten, angeblich bei 234<sup>0</sup> schmelzenden  $\gamma$ -Methylbenzoylenharnstoff leicht zu constatiren wäre. Das Ergebniss der diesbezüglichen Versuche hat diesen Voraussetzungen entsprochen, wie aus dem Nachfolgenden ersichtlich ist.

#### Oxydation von Phenmethyldihydroacimiazin.

Diese Reaction wurde mittelst Chromsäure in Eisessiglösung auf dieselbe Weise durchgeführt, wie bereits in einer der oben citirten Mittheilungen für Phendihydroacimiazin angegeben worden. Lässt man das Oxydationsgemisch, nach zweistündigem Digeriren auf dem Wasserbade, über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich nadelförmige Kryställchen in nicht unerheblicher Menge aus, welche durch darauffolgendes Umkrystallisiren aus Alkohol ohne Mühe in den Zustand chemischer Reinheit übergeführt werden können.

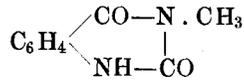
Der so erhaltene Körper ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich; kochendes Wasser nimmt ihn viel schwieriger, aber immer noch reichlich auf. Er krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 234<sup>0</sup> liegt. Besonders schön wird er erhalten, wenn man das ursprüngliche Oxydationsgemisch mit Wasser verdünnt. Nach einiger Zeit schießt dann der Körper in centimeterlangen, farblosen Nadeln oder Prismen an. Die Lösung in alkoholischer Kalilauge zeigt eine lebhaft blauviolette Fluorescenz. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt der Körper ohne Zersetzung in feinen, langen Nadeln. Die Ausbeute betrug 0.5 g aus 2 g des Ausgangsproductes. Aus den Mutterlaugen wurden auf Zusatz von Wasser noch 0.4 g gewonnen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0.1465 g gaben 0.3285 g Kohlensäure und 0.0638 g Wasser.  
 II. 0.1607 g gaben 21.8 ccm Stickstoff bei 13<sup>0</sup> C. und 757 mm Druck.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	61.36	61.21	— pCt.
H	4.55	4.83	— »
N	15.91	—	16.18 »

Aus der Analyse, sowie aus den soeben beschriebenen Eigenschaften geht zur Genüge hervor, dass die Verbindung in jeder Hinsicht identisch ist mit dem von Abt durch Zusammenschmelzen von *o*-Amidobenzmethylamid mit Harnstoff erhaltenen  $\gamma$ -Methylbenzoylenharnstoff:



welcher nach der Widman'schen Nomenclatur auch als Phenmethyldiacimiazin bezeichnet werden kann.

Es liegt damit wiederum eine weitere Bestätigung der von Widman und mir aufgestellten Constitutionsformel der Phendihydro-miazine vor.

Es sei hier erwähnt, dass ich das eben besprochene Phenmethyldiacimiazin noch auf einem anderen Wege gewonnen habe, wie demnächst gezeigt wird.

Es erschien aus verschiedenen Gründen wünschenswerth, auch die Phendihydrothiomiazine der Einwirkung oxydirender Agentien zu unterwerfen, und zwar weil ein näheres Studium der zu erwartenden schwefelhaltigen Oxydationsproducte Aufschluss darüber zu geben versprach, ob in den fraglichen Verbindungen die schwefelhaltige Gruppe als CS oder als C.SH vorhanden ist. Im Laufe der Untersuchung hat es sich indessen gezeigt, dass bei der Oxydation der Schwefel als Schwefelsäure bezw. schweflige Säure abgespalten und gegen Sauerstoff vertauscht wird, während gleichzeitig die CH<sub>2</sub>-Gruppe in CO übergeht. Es resultiren demnach Körper, die mit den durch Oxydation der entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindungen dargestellten Phendiacimiazinen völlig identisch sind.

#### Oxydation von Phenmethyldihydrothiomiazin.

Bei einem ersten Versuche, das Phenmethyldihydrothiomiazin mit Chromsäure in Eisessiglösung zu oxydiren, wurde die Chromsäure allerdings energisch reducirt, jedoch konnte aus dem Reaktionsgemisch kein fassbares Product isolirt werden. Ein günstiges Ergebniss lieferte hingegen folgendes Verfahren.

Das fein vertheilte Thiomiazin wird in ziemlich viel (etwa 200 Theilen) Wasser suspendirt, worin es sich beim Erhitzen zum grössten Theil löst. Zu der im Wasserbade auf etwa 70° erwärmten Lösung wird eine verdünnte (2 bis 3 procentige) Chamäleonlösung allmählich unter häufigem Umschütteln in kleinen Portionen so lange hinzugefügt, als noch eine Entfärbung der Flüssigkeit stattfindet. Die verbrauchte Permanganatmenge entsprach durchschnittlich ca. 11 Atomen Sauerstoff auf je 2 Moleküle Miazin. Nach Beendigung der Reaction wird das vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyhydrat ablaufende,

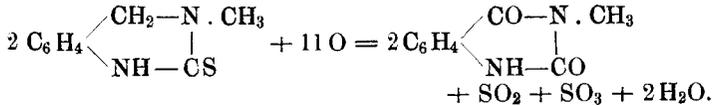
schwach alkalische Filtrat, in welchem Schwefelsäure deutlich nachweisbar ist, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die zurückgebliebene, weisse Krystallmasse wird dann mit kaltem Wasser behandelt, Salzsäure tropfenweise bis zum Vorwalten zugesetzt (wobei eine nicht unbeträchtliche Menge schwefliger Säure entweicht) und der unlösliche Rückstand aus siedendem Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

Auf diese Weise wurde eine in zarten, weissen Nadelchen krystallisirende Substanz gewonnen, die constant bei 234° schmolz. Eine qualitative Probe ergab die Abwesenheit von Schwefel. Die Eigenschaften stimmten völlig mit denjenigen des oben besprochenen Phenmethyldiacimiazins überein, und die nachfolgende Analyse bestätigte lediglich die Identität beider Körper.

0.1710 g gaben 0.3826 g Kohlensäure und 0.0739 g Wasser.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C	61.36	60.99 pCt.
H	4.55	4.79 »

Der Reactionsvorgang lässt sich somit durch die folgende Gleichung ausdrücken:

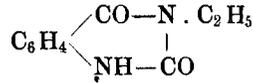


#### Oxydation von Phenäthyldihydrothiomiazin.

Die Oxydation des Phenäthyldihydrothiomiazins wurde hauptsächlich unter denselben Versuchsbedingungen ausgeführt, wie es für die homologe Base eben beschrieben wurde. Die Entfärbung des Permanganats erfolgt rasch, und die ganze Operation lässt sich im Laufe einer Viertelstunde bequem ausführen. Aus der vom Manganschlamm abfiltrirten, farblosen Flüssigkeit scheidet sich beim Einengen auf dem Wasserbade ein in weissen, wohl ausgebildeten Blättchen krystallisirendes Kaliumsalz ab. Letzteres wird dann mit Essigsäure zersetzt, wobei sich das Oxydationsproduct, als in verdünnten Säuren unlöslich, abscheidet und durch Filtration gewonnen werden kann. Es wird am zweckmässigsten aus kochendem Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt und auf diese Weise schon nach zweimaliger Krystallisation in vollkommen reinem Zustande erhalten.

Der neue Körper stellt, aus Alkohol krystallisirt, kurze farblose Nadeln oder Prismen dar, die bei 195° schmelzen. In seinen Löslichkeitsverhältnissen ist er der oben erwähnten, homologen Methylverbindung beinahe vollkommen ähnlich. Die Lösung in alkoholischer Kalilauge besitzt eine prachtvolle, blauviolette Fluorescenz. Das Kaliumsalz ist ziemlich unbeständig. Es wird von Alkohol unschwer aufgenommen, beim Verdünnen mit Wasser fällt jedoch die freie Verbindung vom Schmelzpunkt 195° wieder aus.

Die Elementaranalyse stimmte genau auf die erwartete Formel



I. 0.1412 g gaben 0.3274 g Kohlensäure und 0.0715 g Wasser.

II. 0.1543 g gaben 19.6 ccm Stickstoff bei 15.5° C. und 753.5 mm Druck gemessen.

Hieraus berechnen sich folgende Procentzahlen:

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden	
		I.	II.
C	63.16	63.24	— pCt.
H	5.26	5.59	— »
N	14.74	—	14.95 »

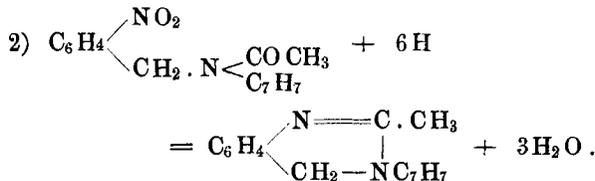
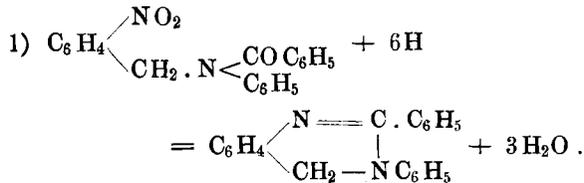
Der Körper kann somit als Phenäthylidiamiazin bezeichnet werden.

Upsala, Universitätslaboratorium, im Mai 1890.

### 343. H. G. Söderbaum und O. Widman: Ueber Phenyl- und *p*-Tolyl-*o*-benzylendiamin.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Vor einigen Jahren haben E. Lellmann und C. Stickel<sup>1)</sup> eine Untersuchung über das *o*-Nitrobenzylanilin und das *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin ausgeführt. Durch Einführen von Säureradicalen und nachherige Reduction mit Zinn und Salzsäure erhielten sie hierbei nach ihrer Angabe Condensationsderivate der Phenmiazinreihe nach folgenden Reactionsformeln:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1604 und »Ueber Nitrobenzylchloride und Benzylendiamine« von C. Stickel Inaug.-Dissert., Tübingen 1886.