

460. Aug. Bischler und D. Barad: Zur Kenntniss der Phenmiazinderivate.

[I. Mittheilung: Phen- β -alkyl- α -phenylmiazine.]

(Eingegangen am 1. Oktober: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor mehr als einem Jahre hat der eine von uns in diesen Berichten¹⁾ in einer kurzen Mittheilung eine neue Synthese von Verbindungen beschrieben, die nach der Widmann'schen Nomenclatur den im obigen Titel verzeichneten Namen führen, von Weddige, Paal u. A. auch Chinazoline geheissen werden.

Homologe dieser Körperklasse werden nach dieser Synthese erhalten bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Verbindungen, welche die Gruppierung

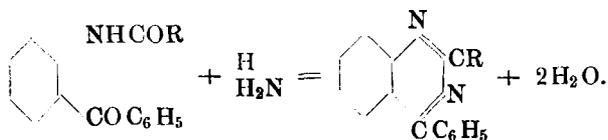


besitzen.

Im hiesigen Laboratorium wurden seitdem nach dieser Reaction mehrere Derivate des Phenmiazins dargestellt. So konnten die Acidylverbindungen des *o*-Amidobenzaldehyds, des *o*-Amidoacetophenons, des *o*-Amidobenzophenons und der Isatinsäure mit alkoholischem Ammoniak leicht in die entsprechenden Phenmiazine übergeführt werden.

In dieser Mittheilung sollen nur die aus den Acidylverbindungen des *o*-Amidobenzophenons erhaltenen Phen- β -alkyl- α -phenylmiazine besprochen werden.

Das Schema der bei der Entstehung dieser Körper stattfindenden Reaction ist folgendes:



In vorliegender Untersuchung war R gleich Methyl, Aethyl, Propyl, Iso-Propyl und Phenyl. Die Stellung dieser Radicale ist mit dem Präfix » β «, diejenige der Phenylgruppe mit » α « bezeichnet, um so die mögliche Isomere zu unterscheiden.

Die Phen- β -alkyl- α -phenylmiazine sind sehr beständige Körper, sieden bei hoher Temperatur fast unzersetzt, werden beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre nicht gespalten; sie verhalten sich gegen Oxydationsmittel analog den Chinolinbasen und lassen sich nur ziemlich schwer hydriren; salpetrige Säure reagirt mit ihnen nicht,

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 506.

was die tertiäre Natur der Stickstoffatome charakterisirt; Jodmethyl und Jodäthyl erzeugen Additionsproducte.

In Säuren, selbst in stark verdünnten, sind die Phenmiazine leicht löslich und werden durch Alkali wieder ausgeschieden. Mit Platinchlorwasserstoffsäure, Pikrinsäure und Sublimat bilden sie schwer lösliche Doppelsalze.

In den salzsauren Lösungen der Miazinbasen erzeugen: 1. Eisenchlorid — gelblich-rothe, flockige Niederschläge, 2. Kobaltnitrat — grüne Färbungen, 3. Ammoniumrhodanat — in Wasser unlösliche flockige Fällungen, 4. mit Kaliumbichromat krystallisiren aus heissen Lösungen gelbe Nadeln.

Die Ueberführung der Acylderivate des *o*-Amidobenzophenons in Phenmiazine geht, reine Ausgangsmaterialien vorausgesetzt, quantitativ vor sich.

Zunächst über die

Acetylverbindung des *o*-Amidobenzophenons



Das für unsere Untersuchung nöthige *o*-Amidobenzophenon wurde nach den Angaben von Königs und Geigy¹⁾ aus *o*-Nitrobenzylchlorid²⁾ dargestellt. Säurederivate des *o*-Amidobenzophenons waren bei Beginn dieser Arbeit noch keine bekannt; inzwischen wurde aber das Acetyl-*o*-amidobenzophenon von Auwers und v. Meyenburg³⁾ als bei 72° schmelzende Blättchen beschrieben. Da der Schmelzpunkt der von uns erhaltenen Acetylverbindung bei 88.5—89° liegt, so werden die folgenden Angaben darüber nicht überflüssig sein.

1 Theil des *o*-Amidobenzophenons wurde mit 2 Theilen Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade eine Stunde lang erhitzt. Die anfangs hellgelbe Lösung färbte sich während des Erwärmens allmählich dunkel.

Um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu entfernen, wurde die Lösung in viel Wasser gegossen und mit Natriumcarbonat auf dem Wasserbade digerirt. Die Acetylverbindung schied sich als gelbe, feste Masse aus. Beim zweimaligen Umkrystallisiren aus heissem wässrigem Alkohol wurde sie rein erhalten in Form weisser glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 88.5—89°.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2402.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 2384.

³⁾ Der Firma Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. danken wir auch an dieser Stelle für die Ueberlassung einer grösseren Quantität *o*-Nitrobenzylchlorid.

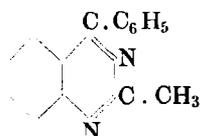
Die Analyse gab:

Ber. für $C_{15}H_{13}NO_2$		Gefunden
C	75.31	75.20 pCt.
H	5.45	5.55 >
N	5.86	6.12 >

Das acetylrte *o*-Amidobenzophenon ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich wenig in kaltem, reichlich in warmem Alkohol und Benzol, leicht schon in kaltem Aether.

Seine Condensation zur erwarteten Miazinbase bot keine Schwierigkeiten.

Phen- β -methyl- α -phenylmiazin



Zur Herstellung dieser Base wurde 1 Theil des Acetyl-*o*-amidobenzophenons mit ungefähr 5 Theilen concentrirtem alkoholischem Ammoniak 3 Stunden auf 170° erhitzt. Die farblose Lösung der Versuchsröhre hatte sich gelblichroth gefärbt. Der Alkohol wurde sodann abgedampft; es hinterblieb ein röthlich gefärbtes Oel, das nur sehr langsam erstarrte.

Die Base scheidet sich aus den üblichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol etc. in denen sie leicht löslich ist, nur ölig aus. Behufs der Reinigung wurde sie der fractionirten Destillation unterworfen; bei $349-353^\circ$ destillirte ein schwach gelb gefärbtes, zähes Oel über; im Fractionskolben blieb ein geringer schwarzer Rückstand, der von theilweiser Zersetzung herrühren konnte.

Da das destillirte Miazin nicht analysenrein aussah, so wurde es in sein pikrinsaures Salz übergeführt; dieses umkrystallisirt und die heiss gesättigte wässrige Lösung davon mit Ammoniak zersetzt. Die Miazinbase schied sich als ein gelb gefärbtes, dickes Oel aus, welches durch Waschen mit Wasser von der Pikrinsäure befreit wurde.

Die nach längerem Stehen zu einer schwach gelb gefärbten krystallinischen Masse erstarrte Base wurde über concentrirter Schwefelsäure getrocknet; sie schmolz bei $47-48^\circ$.

Die Analyse gab der Theorie entsprechende Werthe.

Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$		Gefunden
C	81.82	81.49 pCt.
H	5.45	5.19 >
N	12.72	12.74 >

Die Dampfdichte wurde nach Angaben von C. Schall¹⁾ unter vermindertem Druck ermittelt. Heizflüssigkeit — Aethylbenzoat.

Moleculargewicht ber. für $C_{15}H_{12}O_2$	Gefunden
M 220	209 pCt.

Das Phen- β -methyl- α -phenylmiazin ist so gut wie unlöslich in Wasser; schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Benzol und Aether; die Base ist ziemlich leicht löslich in kalten verdünnten Säuren.

Um eine Zersetzung der Base während des Destillirens möglichst zu vermeiden, ist es vortheilhafter, das Rohproduct unter vermindertem Druck zu fractioniren. Das bei 23 mm Barom. von 198—200° übergegangene Destillat erstarrte langsam zu einer weissen, strahligen Masse, welche den bereits mitgetheilten Schmelzpunkt 47—48° zeigte. Für die Darstellung der unten beschriebenen Derivate des Methylphenylmiazins wurde die so gereinigte Substanz gebraucht.

Um das Verhalten der Phenmiazine gegen Salzsäure bei höherer Temperatur kennen zu lernen, wurde das Phen- β -methyl- α -phenylmiazin mit concentrirter Salzsäure auf 200—210° $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden lang erhitzt. Die angewandte schwach gelb gefärbte Lösung des salzsauren Miazins sah nach dem Erhitzen unverändert aus, die daraus dargestellte Pikrinsäureverbindung besass genau denselben Schmelzpunkt 170° wie das Pikrat des Miazins; auch sonstiges Verhalten der salzsauren Lösung stimmte auf unverändertes Miazin.

Das Phen- β -methyl- α -phenylmiazin wurde noch durch folgende Salze charakterisirt.

Salzsaures Salz, $C_{15}H_{12}N_2 \cdot HCl$.

Um das salzsaure Salz darzustellen, wurde in die ätherische Lösung der Base trockenes Salzsäuregas geleitet. Die ausgeschiedene weisse Masse wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Aether gefällt; der schneeweisse, fein krystallinische Niederschlag mit Aether gewaschen und über Aetzkali getrocknet.

Ber. für obige Formel	Gefunden
Cl 13.84	13.55 pCt.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{12}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Dasselbe fällt auf Zusatz von wässrigem Platinchlorid zur salzsauren alkoholischen Lösung der Base sofort in mikroskopisch kleinen, gelben Nadeln. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in flachen, orange gefärbten Nadeln.

Das Gewicht der exsiccator-trockenen Substanz blieb beim Erhitzen auf 100—110° constant.

Ber. für obige Formel	Gefunden
Pt 22.89	23.02 pCt.

Das Platindoppelsalz ist in kaltem Wasser und Alkohol kaum löslich, reichlich in heissem, aber nicht in Aether; zersetzt sich bei 160° unter Dunkelfärbung.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{15}H_{12}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösungen des Methylphenylmiazins und Pikrinsäure. Es fällt hierbei sogleich ein ziegelroth gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und aus heissem wässrigem Weingeist krystallisirt wurde. Das aus letzterem in dunkelgelben, flachen, kleinen Nadeln erhaltene Salz zersetzt sich bei 170° unter Entwicklung von Stickoxyd.

Ber. für $C_{21}H_{15}N_5O$	Gefunden.
N 15.58	15.58 pCt.

Die Verbindung löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol und Wasser sehr wenig, in siedendem Wasser spärlich, reichlicher in heissem Alkohol.

Quecksilberdoppelsalz, $C_{15}H_{12}N_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2 + H_2O$.

Beim Versetzen einer wässrigen Lösung des salzsauren Miazins mit überschüssigem Sublimat entsteht sofort ein voluminöser, flockiger, weisser Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt und aus heissem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, umgelöst.

Der Körper krystallisirt beim allmählichen Erkalten der gesättigten wässrigen Lösung in vereinzelt auftretenden seideglänzenden, schwach grauen Nadeln. Die exsiccatorrockene Verbindung wurde in salzsäurehaltigem Wasser durch Erwärmen gelöst und mit Schwefelwasserstoff das Quecksilber gefällt.

Der Wassergehalt wurde durch Erhitzen der Substanz auf 100 bis 115° bestimmt.

Ber. für obige Formel	Gefunden
Hg 36.73	36.92 pCt.
H ₂ O 3.29	3.12 »

Als tertiäre Base giebt das Methylphenylmiazin mit Jodalkylen Additionsproducte, so das

Jodmethylat, $C_{15}H_{12}N_2 \cdot CH_3J$.

Eine Lösung des Miazins in Methylalkohol wurde mit überschüssigem Methyljodid zwei Stunden auf 120° erhitzt.

Der Röhreninhalt bildete eine tief dunkel gefärbte Flüssigkeit, durchsetzt von gelben zu Krusten vereinigten Körnern; die davon abfiltrirte klare Mutterlauge schoss beim Eindampfen in geringer Menge

in denselben derben, gelbgefärbten Krystallkörnern an; sie wurden mit heissem Alkohol gewaschen und aus demselben umkrystallisirt, als schweres Pulver erhalten.

Jodbestimmung:

	Ber. für obige Formel	Gefunden
J	35.08	34.84 pCt.

Der Körper ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich; von den heissen Lösungsmitteln wird er ausgiebig aufgenommen. Schmelzpunkt 190°.

Jodäthylat, $C_{15}H_{12}N_2 \cdot C_2H_5J$.

Die Phenmiazinbase wurde mit Aethyljodid und absolutem Alkohol 2—2 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 120° erhitzt. Der Röhreninhalt sah ähnlich wie bei der Jodmethylverbindung aus: gelb gefärbte Nadeln nebst dunkelrother Flüssigkeit. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bekommt man citronengelbe, glänzende Nadelchen.

Die Jodbestimmung stimmte auf obige Formel.

	Berechnet	Gefunden
J	33.77	33.50 pCt.

Das Jodäthylat löst sich in warmem Alkohol und Wasser schwierig, doch leichter als das entsprechende Methylat. Schmelzpunkt 204°.

Das nächste Homologe des Phenmethylphenylmiazins wurde erhalten aus der

Propionylverbindung des *o*-Amidobenzophenons,



Erwärmt man *o*-Amidobenzophenon mit überschüssigem Propionsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Dampfbade, so erhält man beim Eintragen der dunkelgefärbten Lösung in Wasser und Digeriren mit Soda ein dickes, nach längerem Stehen krystallinisch erstarrendes Oel. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol wurde die Verbindung in weissen, glänzenden Nadeln erhalten. Schmelzpunkt constant 78.5°.

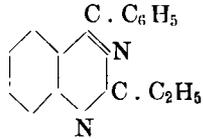
Das Analysenergebniss stimmte auf obige Formel.

	Berechnet	Gefunden
C	75.88	75.80 pCt.
H	5.93	5.91 »
N	5.53	5.67 »

Der Körper löst sich wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol, Benzol und Aether.

Aus dem Propionyl-*o*-amidobenzophenon erhielten wir das

Phen- β -äthyl- α -phenylmiazin,



beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak während 3—4 Stunden auf 170°. Die dunkelgelbe Reactionsflüssigkeit schied nach dem Verjagen des grössten Theils vom Alkohol, noch in der Wärme, gut ausgebildete lange, gelbe Nadeln aus. Sie lösten sich in heissem, wässrigem Alkohol leicht und krystallisirten beim Erkalten der concentrirten Lösung in weissen, flachen Nadeln.

Die Analyse der bei 83° schmelzenden Base stimmte auf das erwartete Aethylphenylmiazin.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ N ₂		Gefunden
C	82.05	81.96 pCt.
H	5.99	6.18 »
N	11.96	12.23 »

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Phenol als Lösungsmittel:

Moleculargewicht berechnet für C ₁₆ H ₁₄ N ₂		Gefunden
M	234	205

Dampfdichtebestimmung nach Schall (Heizflüssigkeit Resorcin):

Berechnet		Gefunden
M	234	249

Bei der quantitativen Bestimmung ergab sich die Löslichkeit: 1 Theil der Base bei 19° in 12.01 Theilen Alkohol (94 pCt.) oder 11.18 Theilen Benzol.

Von den Salzen des Aethylphenylmiazins wurde nur das Platindoppelsalz und das Pikrat untersucht.

Platindoppelsalz, (C₁₆H₁₄N₂)₂ . H₂PtCl₆.

Giesst man eine heisse concentrirte salzsaure Lösung der Base in überschüssige wässrige Platinchloridlösung, so scheiden sich gelbe voluminöse Nadeln aus, die sich aus heissem, wässrigem Alkohol leicht umlösen lassen. Aus letzterem krystallisirt das Salz in kleinen gelben Blättchen, welche unter einander zusammenhängende unregelmässige compacte Gruppen bilden. Platingehalt:

Berechnet		Gefunden
Pt	22.16	21.81 pCt.

Die Verbindung löst sich nicht in Aether, ausgiebig in kochendem Weingeist und Wasser; sie zersetzt sich vollständig bei ca. 200—205°.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{16}H_{14}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Eine concentrirte alkoholische Lösung des Aethylphenylmiazins wurde mit einer kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt; es schied sich sofort ein gelbes krystallinisches Pulver aus, das aus heissem Weingeist in vereinzelt, langen, gelben Nadeln krystallisirte. Bei 150° zersetzt sich der Körper.

Das Pikrat löst sich nur schwer in kaltem, aber leicht in kochendem Wasser und Alkohol.

Ber. für $C_{22}H_{17}N_5O_7$	Gefunden
N 15.11	15.30 pCt.

Wie mit Essigsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid, reagirt das *o*-Amidobenzophenon auch mit den zwei Buttersäureanhydriden.

Normal butyrylirtes *o*-Amidobenzophenon,



Behufs Erlangung obigen Derivats wurde das Amidoketon mit schwach überschüssigem *n*-Buttersäureanhydrid einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Reactionsproduct ein dünnflüssiges, gelbes Oel, das von entstandener Buttersäure und dem überschüssigen Säureanhydrid durch Digeriren mit Sodalösung befreit wurde. Das Oel wurde in Aether aufgenommen, getrocknet, das Lösungsmittel verdunstet und der noch ölige Rückstand mit Eis gekühlt, wobei es langsam erstarrte.

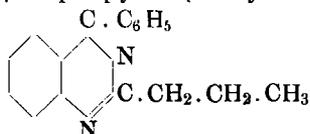
Nach mehrmaligem Umlösen des Rückstandes aus Weingeist bekommt man die Butyrylverbindung in gut ausgebildeten farblosen, kleinen Rhomben vom Schmp. 56° .

Berechnet	Gefunden
N 5.24	5.18 pCt.

Das Amidoketonderivat ist in kaltem Aether, Alkohol und Benzol spärlich, in den heissen Flüssigkeiten reichlich löslich.

Die Ueberführung dieses Säurederivates in das correspondirende Miazin gelingt leicht.

Phen- β -*n*-propyl- α -phenylmiazin,



Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 170° verhielt sich die Butyrylverbindung des *o*-Amidobenzophenons nicht anders wie die in Früherem besprochenen acidylirten Derivate.

Das hellgelbe, flüssige Reactionsproduct hinterliess beim Abdunsten des Alkohols in reichlicher Menge lange gelbe Nadeln. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren derselben aus heissem wässerigen Alkohol erhält man dicht vereinigte, schwach gelb gefärbte Nadelchen vom Schmp. 99—100°.

Bei der Analyse wurde gefunden:

	Ber. für $C_{17}H_{16}N_2$	Gefunden
C	82.26	82.03 pCt.
H	6.45	6.77 »
N	11.29	11.50 »

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Phenol:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
M	248	226	221

Die quantitative Löslichkeitsbestimmung gab:

1 Th. der Base löslich bei 19° in 11.37 Alkohol (94 pCt.)
oder 11.58 Th. Benzol.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{16}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Aus der kalten Lösung der Base in Salzsäure fällt Platinchlorid ein hellgelbes kleinkrystallinisches Pulver; aus heisser Lösung erhält man die Verbindung deutlicher krystallinisch, jedoch mit rothgelber Farbe.

	Berechnet	Gefunden
Pt	21.47	21.21 pCt.

Das Doppelsalz löst sich in Wasser und Alkohol nur wenig; es schmilzt bei 203°.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{17}H_{16}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Beim Versetzen vermischter alkoholischer Lösungen von Base und Pikrinsäure mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, schosseu nach Erwärmen bis zur klaren Lösung hellgelbe, mikroskopisch kleine, concentrisch gruppirte flache Nadeln an.

Der Stickstoffgehalt der über Schwefelsäure getrockneten Substanz stimmte auf die Formel $C_{23}H_{19}N_5O_7$.

	Berechnet	Gefunden
N	14.67	14.85 pCt.

Das Pikrat wird von Alkohol und Wasser in der Wärme reichlich aufgenommen und beim Erkalten zum grössten Theil wieder ausgeschieden. Es erweicht gegen 140° und schmilzt bei 150° unter Braunfärbung.

Quecksilberdoppelsalz, $C_{17}H_{14}N_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2 + H_2O$.

Quecksilberchlorid bewirkte in der concentrirten salzsauren Lösung der Miazinbase die Bildung eines dicken Krystallbreies, welcher

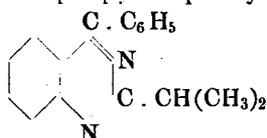
sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in kochendem nur sehr langsam löste und daraus beim Erkalten in glänzenden weissen Nadeln krystallisirte.

Die oben aufgestellte Formel wurde durch das Analysenergebniss bestätigt. Mit krystallinischem exiccator-trockenem Präparat ausgeführte Analyse liessen auf Krystallwasser schliessen, das bei 100° bestimmt wurde.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3.14	3.01 pCt.
Hg	34.87	34.59 »

Im Unterschiede von den beschriebenen Acidylverbindungen des o-Amidobenzophenons konnte das Isobutyrylderivat nicht fest erhalten werden. Es wurde deshalb das aus Isobuttersäureanhydrid und o-Amidoketon sich bildende Oel direct weiter auf Isopropylmiazin verarbeitet.

Phen-β-isopropyl-α-phenylmiazin,



Erhitzt man die alkoholisch-ammoniakalische Lösung der oben erwähnten, öligen Isobutyrylverbindung auf 170° und verjagt dann den Alkohol, so bleibt ein braun gefärbtes Oel zurück, das bei starker Abkühlung nach längerem Stehen zu einer krystallinischen spröden Masse erstarrt; dieselbe wurde pulverisirt mit Thierkohle und Alkohol gekocht und mehrmals aus wässrigem Weingeist umkrystallisirt.

Die Verbindung scheidet sich beim Erkalten der concentrirten alkoholischen Lösung in verfilzten, schwach grau gefärbten Blättchen aus; ist die Lösung wenig concentrirt, so bekommt man sternförmig ausgebildete, nadelige Krystallgruppen. Schmp. 99°.

Bei der Analyse wurde gefunden:

	Ber. für C ₁₇ H ₁₆ N ₂	Gefunden
C	82.26	82.02 pCt.
H	6.45	6.66 »
N	11.29	11.41 »

Dampfdichtebestimmung nach Schall (Heizsubstanz Resorcin):

Moleculargewicht berechnet	Gefunden
M	248
	257

Platindoppelsalz, (C₁₇H₁₆N₂)₂.H₂PtCl₆.

Durch Platinchlorid entsteht in der warmen sauren Lösung der Miazinbase zunächst keine Fällung, aber beim Sinken der Temperatur scheidet sich das Salz in ziegelroth gefärbten Krystallkörnern aus.

Durch Auswaschen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure und Umkrystallisiren aus Weingeist wurde das Salz gereinigt.

Es gleicht in seinen Eigenschaften der Platindoppelverbindung des *n*-Propylmiazins. Bei 160° schmilzt es unter vorhergehender Zersetzung.

Platinbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Pt	21.47	21.33 pCt.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{17}H_{16}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Vermischte alkoholische Lösungen der Base und Pikrinsäure werden trübe und scheiden beim Stehen einen krystallinischen gelben Körper aus, der durch Krystallisation aus Alkohol in schwefelgelben, concentrisch gruppirten flachen Nadeln erhalten wurde. Schmelzpunkt unter Dunkelfärbung 140°.

Stickstoffbestimmung:

	Ber. für $C_{23}H_{19}N_5O_7$	Gefunden
N	14.67	14.80 pCt.

Wasser und Alkohol lösen das Salz nur wenig in der Kälte und mässig in der Hitze.

Es war auch von Interesse, das diphenylirte Miazin kennen zu lernen; zu diesem Zwecke wurde dargestellt das

Benzoylirte *o*-Amidobenzophenon,



Erhalten aus *o*-Amidobenzophenon und Benzoësäureanhydrid nach üblichem Verfahren.

Die bei Wasserbadtemperatur klare, gelbbraune, syrupöse Reaktionsmasse wurde in Wasser gegossen und unter Zusatz von Soda gekocht, worauf sie beim Erkalten zu einem spröden Körper erstarrte; dieser wurde aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Büschelförmig gruppirte weisse Nadeln, die bei 80.5° schmelzen.

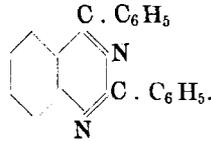
Dass wirklich der obige Körper entstanden war, bestätigte der Stickstoffgehalt.

	Berechnet	Gefunden
N	4,65	4,75 pCt.

Das Benzoyl-*o*-amidobenzophenon ist in kaltem Alkohol und Aether spärlich, in warmem Benzol und Alkohol leicht löslich.

Auch dieses Säurederivat konnte leicht und quantitativ in die Miazinbase verwandelt werden.

Phendiphenylmiazin.



Bei der Darstellung der diphenylirten Verbindung wurde analog wie bei derjenigen von besprochener Miazine verfahren.

Das erkaltete Versuchsrohr enthielt eine von gelber Flüssigkeit durchsetzte harte, hellgraue krystallinische Masse, die abgesaugt, getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Das so erhaltene Präparat erwies sich als analysenrein.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$	Gefunden
C	85.10	84.96 pCt.
H	4.96	5.22 >
N	9.93	10.13 >

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Phenol:

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
M 282	247	251 pCt.

Wie bei der quantitativen Bestimmung gefunden wurde, bedarf 1 Theil Base zur Lösung: bei 17° 21.85 Th. Alkohol (94 pCt.) oder 15.64 Th. Benzol.

Die Verbindung beginnt bei 119° zu sintern, und schmilzt bei 120° zu einer klaren Flüssigkeit. Sie ist in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich schwer löslich, leichter in den heissen Flüssigkeiten; krystallisirt aus Weingeist in langen untereinander zusammenhängenden weissen Nadeln. Reichlich wird der Körper von heisser concentrirter Salzsäure aufgenommen; die klare Lösung trübt sich beim Verdünnen mit Wasser.

Platindoppelsalz, $(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$.

Auf Zusatz von wässrigem Platinchlorid zur alkoholischen, salzsäurehaltigen Lösung der Base, erhält man das Platinat als röthliches, krystallinisches Pulver.

Zur Platinbestimmung wurde das Präparat bei 100° getrocknet.

	Berechnet	Gefunden
Pt	19.97	20.12 pCt.

Das Doppelsalz ist in heissem Alkohol nur wenig löslich. Schmp. P. 180° .

Pikrinsäuredoppelverbindung, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$.

Werden Diphenylmiazin und Pikrinsäure in alkoholischen Lösungen zusammengebracht, so bildet sich sofort ein strohgelbes, pul-

veriges Pikrat, welches ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Der Stickstoffgehalt entsprach demjenigen nach der Formel $C_{26}H_{17}N_5O_7$.

	Berechnet	Gefunden
N	13.69	13.88 pCt.

Oxydation der Phenmazine.

1) Oxydation des Phenaethylphenylmiazins mit Kaliumpermanganat.

Phenaethylphenylmiazin wurde in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit der für die Ueberführung des Aethyls in Carboxyl theoretisch erforderlichen Menge 3 pCt. Permanganatlösung allmählich versetzt. Die Entfärbung trat Anfangs rasch ein, zum Schluss erst nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade. Als dann wurde das Mangan mit Natronlauge abgeschieden; der Manganihydratniederschlag war von kleinen weissen Blättchen durchsetzt, die mit Aether extrahirt wurden. Der ätherische Rückstand krystallisirte aus wässrigem Alkohol gleichfalls in Blättchen vom Schmp. P. 83°.

Der Schmelzpunkt, wie auch eine Stickstoffbestimmung liessen in dem Körper die unveränderte Base erkennen.

Das Filtrat vom Manganihydrat liess beim Abdunsten eine weisse, krystallinische Masse zurück, die sich in verdünnter Säure unter starkem Aufbrausen sehr leicht löste und vielleicht nur aus Alkalicarbonat bestand. Jedenfalls konnte daraus keine organische Säure isolirt werden.

2) Oxydation mit Chromsäure.

Chromsäure und Eisessig führten nur zu harzigen Producten. Günstiger waren die Resultate bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung.

Die zur Oxydation einer Methylgruppe berechnete Menge Chromsäureanhydrid gelöst in mässig concentrirter Schwefelsäure wurde mit einer ebensolchen Lösung des Methylphenylmiazins auf einmal vereinigt. Sofort bildete sich ein dunkelgefärbter krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erwärmen allmählich auflöste. Nach 3 bis 4 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Farbe der Chromsäure verschwunden. Sodann wurde die überschüssige Schwefelsäure und das Chrom mit Barythydrat gefällt; das Filtrat daraus auf dem Wasserbade mit Kohlensäure gesättigt und von ausgeschiedenem Baryumcarbonat wieder getrennt.

Beim Eindampfen fiel noch Baryumcarbonat aus, ausserdem ein gelbes, zähes Oel, das weiter unten Erwähnung findet.

Die heiss filtrirte Lösung trübte sich beim Erkalten und setzte an der Gefässwand ein weisses Baryumsalz als Pulver ab. Die wässrige Lösung dieses Salzes gab mit Quecksilber-, Silber- und Zinnsalz weisse Niederschläge, mit Eisenchlorid einen gelben, mit Kupferniträt einen blauen Niederschlag. Näher untersucht wurde die Fällung mit Silbernitrat, die nach der Silberbestimmung das

Silbersalz der Phenphenylmiazincarbonensäure
 $C_{14}H_9N_2COO Ag$ darstellt.

Dasselbe wurde als voluminöser, amorpher Niederschlag gewonnen; in feuchtem Zustande schwärzt es sich allmählich am Licht; trocken färbt es sich nur gelb.

Zur Silberbestimmung wurde bei 100⁰ getrocknetes Salz genommen.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Ag 30.25	30.06 pCt.

Die Oxydation muss demnach in normaler Weise verlaufen sein. Die Methylgruppe im Phenmethylphenylmiazin wurde zur Carboxylgruppe oxydirt.

Die Phenphenylmiazincarbonensäure konnte wegen der unzureichenden Menge nicht gereinigt werden.

Sie wird aus dem Baryumsalze erhalten, indem man das Baryum mit verdünnter Schwefelsäure zuerst wegschafft und die Flüssigkeit nachher auf dem Wasserbade stark concentrirt; dabei zersetzt sich aber ein Theil der Säure unter Abscheidung eines zähen Oeles; von letztem abfiltrirt krystallisirt sie nach und nach in wenig gelb gefärbten Mikrokryställchen aus.

Sowohl die wässrige Lösung der Miazincarbonensäure wie auch die ihrer Salze zersetzen sich beim Eindampfen und zwar unter Abspaltung von Kohlendioxyd; das Zersetzungsproduct ist Phen- α -phenylmiazin, das als Pikrat analysirt wurde.

Pikrinsäuresalz des Phen- α -phenylmiazins,
 $C_{14}H_{10}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 OH$.

Erhitzt man die wie oben dargestellte Säure, so zersetzt sie sich bei 100—102⁰ unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Es hinterbleibt ein schwarzer, zum Theil kohligter Rückstand; derselbe wurde mit wässriger Salzsäure unter Hinzunahme von Thierkohle ausgekocht.

Beim Vermischen der schwach gelbgefärbten salzsauren Lösung der gebildeten Base mit einer concentrirten kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung schieden sich alsbald concentrisch gruppirte Kryställchen aus.

Das Pikrat krystallisirt aus wässrigem Alkohol in kleinen, gelben Blättchen, die in kaltem Wasser und Alkohol schwierig, in heissem ausgiebig löslich sind. Schmelzpunkt 178⁰.

Dasselbe Pikrat wird aus dem oben erwähnten, zähen Oel erhalten, welches sich beim Eindampfen der wässrigen Lösung des Baryumsalzes der Phenylmiazincarbonsäure bildete, was für die leichte Zersetzlichkeit der Säure spricht.

Das Analysenergebniss stimmte für $C_{20}H_{13}N_5O_7$.

	Berechnet	Gefunden
C	55.17	55.18 pCt.
H	2.76	2.48 »
N	16.09	16.28 »

(Die Oxydation mit Chromsäureanhydrid soll wieder aufgenommen werden, um die entstehende Säure genauer zu charakterisiren).

Versuche zur Darstellung der Hydromiazine.

Wie sich herausgestellt hat, wirkt Natrium auf die kochende alkoholische Lösung der Phenmiazine nur wenig ein.

Wendet man statt des Aethylalkohols und Natrium letzteres und Amylalkohol als Lösungsmittel an, so ergeben sich viel günstigere Resultate.

Die kochende amyalkoholische Lösung der Base — in diesem Falle Phenmethylphenylmiazin — wurde auf einmal mit der sechsfachen theoretischen Menge Natrium versetzt und das gebildete Natriumamylat nach dem Erkalten der intensiv gelb gefärbten Lösung mit Wasser zersetzt. Der abgehobene Amylalkohol, in welchem die Hydrobase gelöst war, mit wässriger Salzsäure angesäuert, wurde mit Wasserdämpfen von Amylalkohol befreit.

Es hinterblieb im Destillirkolben eine dunkel gefärbte Lösung nebst ziemlich viel suspendirten harzigen Producten. Von letzteren abfiltrirt wurde die nach dem Kochen mit Thierkohle gelb gefärbte Lösung eingeengt und mit überschüssigem Alkali behandelt; es schied sich eine ölige Base aus, welche nach der Sonderung mittelst Aether ein zähes braunes Oel bildete, das deutlich die Liebermann'sche Nitrosoaminreaction gab, also den secundären Aminen angehören musste.

Die Hydrobase wird von den üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen; giebt mit Platinchlorwasserstoffsäure und Pikrinsäure Fällungen, dagegen im Unterschiede zu den Miazinen giebt sie mit Sublimat, Kaliumbichromat und Ammoniumrhodonat keine charakteristische Fällungen.

Die salzsaure Lösung der Hydroverbindung mit Ferricyankalium versetzt, färbt sich zuerst blau und schliesslich nach längerem Stehen roth.

Da sie nicht gereinigt werden konnte, so wurde zur weiteren Charakterisirung als secundäre Base ihr Dibenzoylderivat dargestellt.

Dibenzoyltetrahydrophen- β -methyl- α -phenylmiazin.

Die Hydrobase wurde mit schwach überschüssigem Benzoësäureanhydrid 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die braune Masse erstarrte.

Das Reactionsproduct wurde von entstandener Benzoësäure und überschüssigem Säureanhydrid mittels warmer Sodalösung befreit und dann durch Krystallisation aus Alkohol in gelbbraunen kleinen Nadelchen erhalten, welche nach mehrmaligem Umlösen eine fast weisse Farbe besaßen. Ihre Analyse stimmte auf die Formel $C_{29}H_{24}N_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	80.55	80.38 pCt.
H	5.55	5.50 „
N	6.48	6.65 „

Die Benzoylverbindung krystallisirt in asbestartig aussehenden Nadelchen, welche in kaltem Alkohol nur wenig, in heissem Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. Aus der benzolischen Lösung wird die Verbindung auf Zusatz von Petroläther gefällt. Schmelzpunkt 188—189°.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Verschluss auf 140—150° zersetzte sich das benzoylirte Tetrahydromiazin. Der Röhreninhalt bestand aus einer gelben Lösung nebst weissen Blättchen und Oeltropfen; dieselbe abfiltrirt und aus heissem Wasser zweimal umkrystallisirt erwiesen sich als Benzoësäure. Schmelzpunkt 120°.

Das Filtrat sollte das salzsaure Salz des Tetrahydromethylphenylmiazins enthalten, was mittels der Liebermann'schen Nitrosoaminreaction bestätigt gefunden wurde. Aus derselben Lösung konnte noch das Pikrat dargestellt werden; es krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmelzpunkte 197°.

Zum Schluss wollen wir noch erwähnen, dass variirte Versuche, um die Formylverbindung des *o*-Amidobenzophenons zu gewinnen, erfolglos waren. Wir hoffen aber das Phen- α -phenylmiazin noch auf andere Weise zu erhalten.

Zusammenfassung.

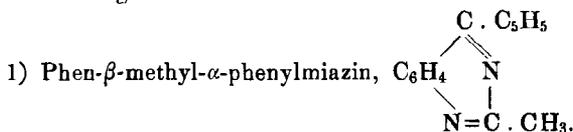
Die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate lassen sich in folgenden Punkte zusammenfassen:

o-Amidobenzophenon reagirt mit Säureanhydriden bei Wasserbadtemperatur unter Bildung von krystallisirender Säurederivate.

Dargestellt wurden: Aethyl-*o*-amidobenzophenon, weisse glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 89°; Propionyl-*o*-amidobenzophenon, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 78.5°; *N*-Butyryl-*o*-amidobenzophenon, farblose Rhomben, Schmelzpunkt 56° und Benzoyl-*o*-amidobenzophenon, büschelig gruppirte Nadeln. Schmelzpunkt 89.5°.

Beim Erhitzen dieser Acylderivate mit alkoholischem Ammoniak auf 170° resultiren in fast quantitativer Ausbeute die Miazinbasen; es sind meist gut krystallisirende Verbindungen, die sich in verdünnten Säuren leicht lösen. Platinchlorid und Pikrinsäure erzeugen in den salzsauren Lösungen der Miazine charakteristische Doppelsalze, die in kaltem Wasser wie Alkohol schwer löslich sind.

Es wurden folgende Miazine erhalten:



Langsam erstarrendes Oel, siedet unzersetzt bei 350° . Löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Benzol. Zersetzt sich mit concentrirter Salzsäure auch bei 210° nicht. Besitzt ausgesprochene basische Eigenschaften.

Salzsaures Salz $C_{15}H_{12}N_2 \cdot HCl$, weisses, krystallinisches, in kaltem Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver.

Platindoppelsalz $(C_{15}H_{12}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, orangefärbte Blättchen. Zersetzungstemperatur 160° .

Pikrat $C_{15}H_{12}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, flache Nadeln. Zersetzungstemperatur 170° .

Quecksilberdoppelsalz $C_{15}H_{12}N_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2 + H_2O$. In heissem Wasser nur schwer lösliche, schwach grau gefärbte Nadeln.

Jodmethylat $C_{15}H_{12}N_2 \cdot CH_3J$, gelbe Krystallkörnchen. Schmelzpunkt 190° .

Jodäthylat $C_{15}H_{12}N_2 \cdot C_2H_5J$. Bei 204° schmelzende citronengelbe Nadeln.

2) Phen- β -äthyl- α -phenylmiazin. Weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 83° , unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Aether. Das Platindoppelsalz bildet gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt $200 - 205^{\circ}$, das Pikrat bei 150° schmelzende lange Nadeln.

3) Phen- β -n. propyl- α -phenylmiazin. Seideglänzende blättrige Krystalle. Schmelzpunkt $99 - 100^{\circ}$. In kaltem Wasser unlöslich; in heissem Alkohol, Aether und Benzol, auch in verdünnten Säuren, leicht löslich. Platindoppelsalz, gelbes krystallinisches Pulver. Schmelzpunkt 203° ; Pikrat, hellgelbe concentrisch gruppirte Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 150° . Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt mit einem Molekül Wasser in grauen Nadeln, die auch in heissem Wasser schwer löslich sind.

4) Phen- β -isopropyl- α -phenylmiazin. Gleich in seinen Eigenschaften dem Normalpropylmiazin. Nadelige Krystallgruppe. Schmelzpunkt 99° .

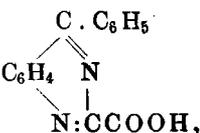
Das Platindoppelsalz, wie das Pikrat sind Analoga der entsprechenden Verbindungen des Normalmiazins. Schmelzpunkt des Platinats 160° , der des Pikrats 140° .

5) Phendiphenylmiazin, lange perlmutterglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 120° . Löst sich in Alkohol, Aether und Benzol schwieriger als die anderen Miazine. Die salzsaure Lösung trübt sich beim Verdünnen mit Wasser.

Platindoppelsalz, bei 180° schmelzendes röthlich gefärbtes Pulver; Pikrat, strohgelbes Pulver. Schmelzpunkt 192° .

Oxydation der Miazine.

Bei Anwendung von Kaliumpermanganat in saurer Lösung blieb der grösste Theil des angewandten Aethylmiazins unverändert. Chromsäure und Eisessig führten zu harzigen Producten. Günstiger waren die Resultate bei der Oxydation von Phenmethylphenylmiazin mit Chromsäure und Schwefelsäure. Es bildete sich eine in kaltem Wasser

und Alkohol leicht lösliche Phenmiazincarbonsäure, C_6H_4  $N:COOH$,

die sich bei $100 - 102^{\circ}$ unter Bildung von Kohlendioxyd und Phen- α -phenylmiazin spaltet; sie liefert mit vielen Schwermetallen schwerlösliche Salze.

Silbersalz $C_{14}H_9N_2COOAg$, weisse voluminöse Ausscheidung.

Pikrat des Phen- α -phenylmiazins $C_{14}H_{10}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Dargestellt aus dem obigen α -Phenylmiazin und Pikrinsäure. Kleine gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 178° .

Hydrirungsversuche.

Natrium und Aethylalkohol wirkten auf das n -Propylmiazin fast nicht ein. Dagegen verwandelte sich das correspondirende Methylmiazin mit Natrium und Amylalkohol in eine dunkle, ölige, offenbar noch nicht rein erhaltene Hydrobase, welche durch die Untersuchung des Benzoylderivates als das tetrahydrirte Methylphenylmiazin erkannt wurde.

Die Dibenzoylverbindung wurde aus der Rohbase mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid erhalten. Asbestartig aussehende Nadelchen vom Schmelzpunkt 188° . Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140° spaltet der Körper Benzoësäure ab.

Zürich. Universitäts-Laboratorium.

Abtheilung des Hrn. Prof. V. Merz.