

Truxen nicht nur mit englischer sondern auch mit reiner Säure beobachtet, nur tritt sie bei reiner Schwefelsäure erst nach längerer Zeit ($\frac{1}{2}$ —1 Stunde) und sehr schwach auf.

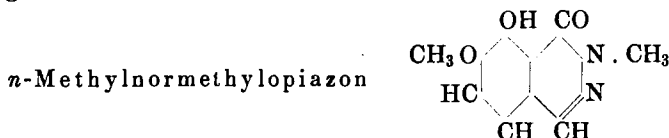
An der Identität von Kipping's Kohlenwasserstoff mit Truxen bleibt daher kein Zweifel übrig.

265. Victor Jacobson: Ueber einige Derivate des Opiazons.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Gelegentlich ihrer Arbeit über das Opiazon haben Liebermann und Bistrzycki¹⁾ beiläufig angegeben, dass Opiazon, in starkem Alkali mit Jodmethyl erhitzt, eine zuerst im Wasser lösliche Verbindung giebt, aus welcher man nach wiederholtem Abdampfen mit Salzsäure ein in Nadeln krystallisirendes, bei 138° schmelzendes Methylproduct erhält. Da die Genannten indessen bald fanden, dass die Rohformel dieser Verbindung nicht dem Methylopiazon, sondern dem Opiazon entspricht, so veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann, die Untersuchung dieser Verbindung wieder aufzunehmen.

Bei der Methylierung des Opiazons in der oben beschriebenen Weise erhielt ich die Verbindung vom Schmelzpunkt 138° leicht wieder. Nach wiederholtem Umkrystallisiren fand ich ihren Schmelzpunkt bei 144° . Diese Verbindung ist, wie aus dem Folgenden hervorgeht,



Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Opiazon in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid im Rohr auf 120 — 130° . Der Inhalt des Rohres wird vom überschüssigen Methyljodid auf dem Wasserbade befreit, und etwa ausgeschiedenes Jod mit schwefliger Säure entfernt. Der zurückgebliebene, in kaltem Wasser unlösliche Körper, aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmolz bei 144° und ergab:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_3$.

Procente: C 58.25, H 4.85.

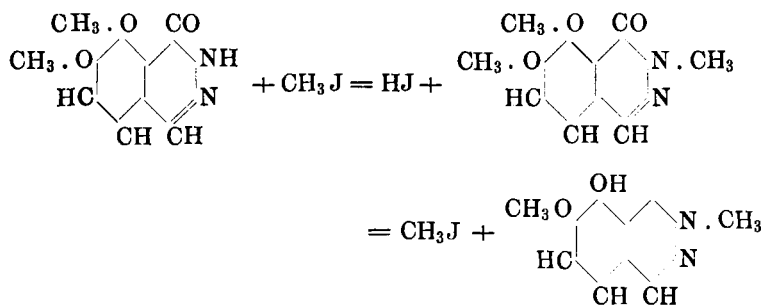
Gef. » » 58.37, » 4.91.

Die Analyse stimmt, wie die früheren des Hrn. Prof. Liebermann, sehr gut zur Formel des Opiazons oder eines Isomeren desselben.

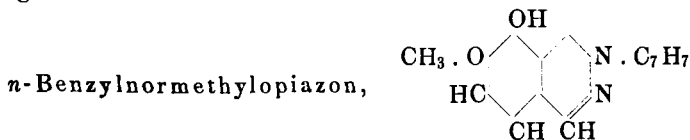
¹⁾ Diese Berichte 26, 513.

Anscheinend hat hier also eine Wanderung der Methylgruppe von einem der Methoxyle zur Imidogruppe stattgefunden.

Die Substanz löst sich leicht in Alkalien und wird aus der alkalischen Lösung durch Wasser nicht gefällt, wodurch sie sich vom Opiazon sofort unterscheidet. Ein Tropfen Eisenchlorid färbt ihre wässrige oder alkoholische Lösung schön blau violett, bei mehr Eisenchlorid rein und recht beständig blau. Die Löslichkeit in Alkali, wie die Eisenchloridreaction, erweisen die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in der Verbindung. Die angedeutete Wanderung des Methyls, sowie der Vorgang bei der Entstehung dieser Verbindung ist aber offenbar folgender: zuerst wird der Imidwasserstoff des Opiazons durch Methyl substituiert; die dabei frei werdende Jodwasserstoffsäure spaltet aber sogleich das Methyl einer der Methoxylgruppen des Opiazons ab, entsprechend den Formeln:



Bei Behandlung des Opiazons mit Methyljodid im Rohr entsteht das in kaltem Wasser unlösliche *n*-Methylnormmethylopiazon direct; bei der Einwirkung von Methyljodid und starkem Alkali geht die Verbindung, wie aus dem oben geschilderten Verhalten erkennbar ist, aus der Reaction unmittelbar in der Form ihres Ammoniumoxydhydrates hervor, das aber alsbald in *n*-Methylnormmethylopiazon übergeht.



Die oben gegebene Deutung der Reaction lässt sich beweisen, indem man statt des Methyljodids Benzylchlorid auf Opiazon einwirken lässt. Dann sollte Methyl aus, Benzyl in die Verbindung eintreten. Der Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme.

Opiazon wurde hierzu mit Benzylchlorid, worin es sich schon in der Kälte löst, 3—4 Stunden bei 140—150° im Rohr erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich ein gelber Körper ab, der mit Aether vom

Benzylchlorid ausgewaschen und zwischen Fliesspapier abgepresst wird. Er ist leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, sehr wenig in Benzol und Aether löslich. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt er bei 199—200°. Er löst sich in Alkalien und zeigt die blaue Eisenchloridreaction, er enthält demnach gleichfalls ein freies Hydroxyl.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_3$.

Procente: C 68.08, H 4.96.

Gef. » » 68.36, » 5.26.

Amylirung des Opiazons.

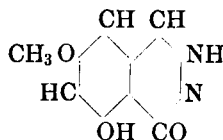
Bei Behandlung des Opiazons mit Amylbromid im Rohr entstand dagegen nicht das erwartete Amylnormmethylopiazon, sondern Normmethylopiazon. Wahrscheinlich tritt zuerst dieselbe Reaction, wie in den vorher beschriebenen Fällen, nämlich unter Austritt von Methyl aus der Methoxygruppe die Amylirung der Imidgruppe ein; hierauf aber spaltet sich Amylen ab, und es bildet sich Normmethylopiazon. Die Verbindung erwies sich mit dem weiter unter beschriebenen Normmethylopiazon identisch und ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O_3$.

Procente: C 56.26, H 4.16.

Gef. » » 56.46, » 4.22.

Normmethylopiazon,



Die in den vorstehenden Versuchen stets nebenher verlaufende Abspaltung von Methyl aus einer der Methoxygruppen ist darum nicht besonders auffallend, weil sie auch in gleicher Weise an der Stammsubstanz des Opiazons, der Opiansäure, verläuft. Nur schien dieser Vorgang bei dem Opiazon noch leichter einzutreten, und es war daher erwünscht, dieses noch directer selbst auf seinen Uebergang in Normmethylopiazon zu prüfen.

Methylnoropiazon erhält man thatsächlich sehr leicht in guter Ausbeute aus Opiazon nach verschiedenen Methoden. Sowohl Erhitzen im Rohr mit concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) bei 110—120°, wie die Anwendung von 25 procentiger, bezw. 50 procentiger Schwefelsäure bei 150°, oder Kochen mit concentrirter Salzsäure während 2—3 Stunden liefern diese Substanz, die dann auch die obigen Reactionen zeigt. Normmethylopiazon ist leicht in Alkohol, Eisessig und Wasser, fast garnicht in Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroin löslich. Aus heissem Wasser krystallisirt es in langen, farblosen Nadeln, die bei 226° schmelzen. In Alkalien löst es sich mit gelblicher Farbe. Eisenchlorid erzeugt in wässrigen oder alko-

holischen Lösungen eine schön blaue Färbung, die bei Zusatz von Soda roth wird. Bei Anwendung grösserer Mengen Eisenchlorid schlägt die Färbung in Grün um. Ammoniakalische Silberlösung reducirt es schon in der Kälte bei längerem Stehen.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O_3$.

Procente: C 56.26, H 4.16, N 14.58.

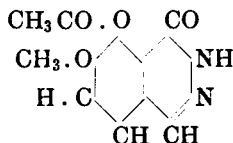
Gef. » » 56.65, » 4.52, » 14.47.

Eine Methoxylbestimmung nach der Methode von Zeisel gab folgende Resultate:

Analyse: Ber. Procente: (OCH_3) 16.14.

Gef. » » 15.60.

Monoacetylnormethylopiazon,



Beim Kochen des Normethylopiazons mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat entsteht, wie die Analysen zeigten, ein Gemisch von Monoacetylnormethylopiazon, in welchem der Hydroxylwasserstoff und Diacetylnormethylopiazon, in welchem ausserdem noch der Imidwasserstoff durch Acetyl ersetzt ist. Durch Umkrystallisiren konnten die beiden Substanzen nicht von einander getrennt werden. Beim vorsichtigen Erhitzen über den Schmelzpunkt des Gemisches auf $195-200^\circ$ bemerkt man den Geruch nach Essigsäureanhydrid. Dabei spaltet sich das eine Acetyl, und zwar offenbar das der Imidgruppe ab, welches auch im Acetylopiazon so leicht beweglich ist, dass letztere Verbindung dadurch nur schwer rein erhalten werden konnte.

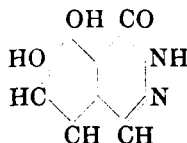
Wird hierauf die glasartige Schmelze aus Eisessig umkrystallisirt, so erhält man schöne Prismen, die scharf bei $209-210^\circ$ schmelzen. Diese stellen das reine Monoacetylnormethylopiazon dar. Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung keine Reaction. Sie ist in Eisessig, Alkohol, Benzol und siedendem Wasser löslich, in Aether und Ligroin unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_4$.

Procente: C 56.41, H 4.59, N 12.30.

Gef. » » 56.55, » 4.27, » 11.96.

Noropiazon,



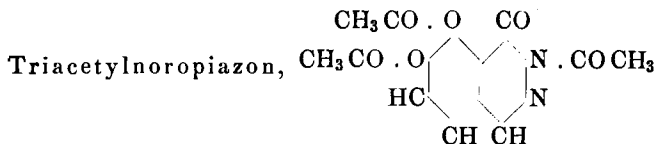
Dieses weitere Entmethylierungsproduct des Opiazons bleibt bei der mit dem Normethylopiazon ausgeführten Methoxylbestimmung im

Siedekölbchen des Zeisel'schen Apparates zurück, resp. kann es in dieser Weise, am besten durch 2stündiges Erhitzen von Opiazon (besser Normethylopiazon) mit Jodwasserstoffsäure (1.76) bei 120—130° dargestellt werden. Nach beendeter Reaction wird die Jodwasserstoffsäure-haltige Lösung mit Wasser verdünnt, der abgeschiedene Niederschlag mit Wasser gut gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Noropiazon bildet kleine, farblose Nadelchen, die bei 302—305° schmelzen. Es ist in Wasser sehr schwer, in Aether und Benzol fast garnicht, leichter in Eisessig löslich. Mit Eisenchlorid giebt es die mehrfach erwähnte Farbenreaction. In Alkalien löst es sich mit intensiv gelber Farbe.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O_2$.

Procente: C 53.93, H 3.37, N 15.73.

Gef. » » 53.73, » 3.63, » 16.03.



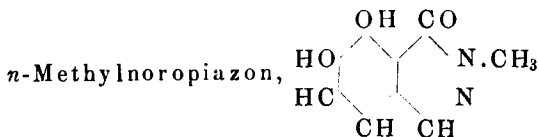
Dieser Körper entsteht bei vorsichtigem Kochen des Noropiazon mit viel Essigsäureanhydrid und 1½—2 Gew.-Th. Natriumacetat. Aus warmem Benzol krystallisirt die Verbindung in schönen derben Prismen, die bei 184—186° schmelzen und auch in Alkohol, Eisessig und siedendem Wasser löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_6$.

Procente: N 9.21.

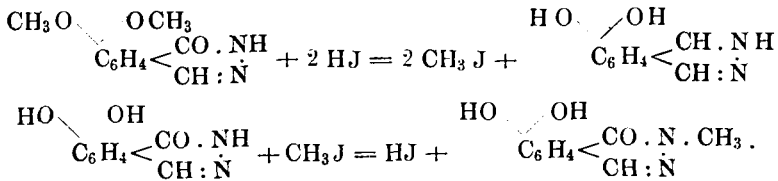
Gef. » » 9.87.

Beim Erhitzen mit Wasser spaltet sich das an Stickstoff haftende Acetyl theilweise ab.



Diese Verbindung entsteht durch eine den obigen ähnliche Methylierung. Erhitzt man Opiazon mit 2 Gewichtstheilen Jodwasserstoffsäure, und zwar statt im offenen Gefäß im geschlossenen Rohre bei 150° während 2—3 Stunden, so bildet sich nicht Noropiazon, sondern das *n*-Methyl-Derivat desselben.

Das bei der Entmethylierung gebildete Methyljodid wirkt also unter diesen Umständen auf die Imidgruppe methylierend ein.

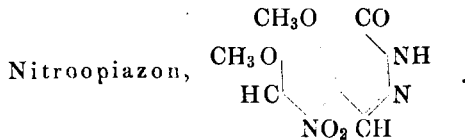


Der Körper besitzt eine gelbliche Farbe, löst sich in Eisessig und Alkohol leicht, schwerer in Wasser, gar nicht in Ligroin. Aus Alkohol krystallisirt es in verfilzten Nadelchen, die bei 310° schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt es die blaue Farbenreaction.

Analyse: Ber. für C₉H₉N₂O₃.

Procente: C 56.26, H 4.16, N 14.58.

Gef. » » 56.29, » 4.44, » 14.50.



Um einige der beschriebenen Reactionen an einem analogen Körper zu studiren, wurde das Opiazon nitriert. Zu einer Lösung von Opiazon in concentrirter Schwefelsäure wird Salpetersäure (spec. Gew. 1.54) tropfenweise hinzugefügt. Die dunkelroth gefärbte Lösung wird in Wasser gegossen. Dabei scheidet sich ein Nitroproduct als schöne gelbe Krystallmasse aus. Aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt die Verbindung in verfilzten Nadelchen, die bei 248° unter Zersetzung schmelzen. Auch in heissem Wasser und Benzol ist die Verbindung löslich, nicht aber in Aether.

Analyse: Ber. für C₁₀H₉N₃O₅.

Procente: C 47.81, H 3.59, N 16.73.

Gef. » » 48.02, » 3.59, » 16.23.

Derselbe Körper bildet sich bei der Einwirkung von Hydrazin auf Nitroopiensäure. Die heisse concentrirte Lösung von 2 Th. Nitroopiensäure in Wasser wird zu dem Zweck mit 2 Th. Hydrazinsulfat und 3 Th. entwässertem Natriumacetat, die in wenig siedendem Wasser gelöst sind, versetzt, wonach sich das Nitroopiazon als gelbe voluminöse Masse ausscheidet. Nach dem Umkrystallisiren zeigt die Verbindung im Schmelzpunkte, in den Löslichkeitsverhältnissen, sowie in der Art der Krystallisation vollständige Uebereinstimmung mit der vorigen.

Die Analyse ergab:

Ber. für C₁₀H₉N₃O₅.

Procente: N 16.73.

Gef. » » 16.50.

Da durch Liebermann's Arbeiten¹⁾ die Stellung der Nitrogruppe in der Nitroopiensäure bekannt ist, ergibt sich die obige Constitutionsformel des Nitroopiasons.

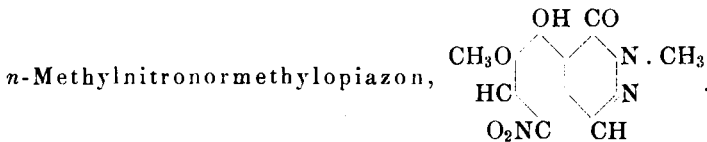
Nitroopiazonkalium, $C_{10}H_8N_2O_5NK$.

Durch den Eintritt der Nitrogruppe ist Nitroopiazon saurer und zur Bildung der Metallverbindungen geeigneter als Opiazon geworden. Die Kaliumverbindung des Nitroopiasons entsteht sofort, wenn man mit Wasser angerührtes Nitroopiazon mit verdünntem Kali versetzt. Das rothe Kaliumsalz löst sich in Wasser; durch überschüssiges Alkali fällt es wieder heraus. Es wird mit wenig Wasser ausgewaschen (bei längerer Behandlung mit Wasser oder Alkohol wird die Verbindung zersetzt) und über Natronkali zur Analyse getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8KN_3O_5$.

Procente: K 13.49.

Gef. » » 13.74.



Beim Erhitzen des Nitroopiasons in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid im Rohr bei 150° während 2—3 Stunden, scheidet sich nach dem Erkalten ein Gemisch von zwei Substanzen aus: einer schön rothen, in gut ausgebildeten Nadeln krystallisirenden, und einer körnig-krystallinischen gelben Verbindung ab. Durch mehrfaches Auskochen mit wenig Methylalkohol werden die beiden Antheile von einander getrennt.

Die rothe Verbindung ist in allen üblichen Lösungsmitteln viel schwerer, als der erwähnte gelbe Antheil des Reactionsproductes löslich. Die alkoholische oder wässrige Lösung der rothen Substanz giebt mit Eisenchlorid eine grünlich-braune Färbung. Die Substanz hat keinen scharfen Schmelzpunkt, zersetzt sich vielmehr bei 286° .

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3O_5$.

Procente: C 47.81, H 3.59.

Gef. » » 48.09, » 3.84.

Diese Zahlen stimmen für Nitroopiazon oder ein Isomeres desselben. Die Analyse, sowie die Eisenchloridreaction und das sonstige Verhalten des Körpers zeigen, dass auch in diesem Fall eine Methylwanderung stattgefunden hat und dass der neue Körper ein *n*-Methylnitronormethylopiazon ist.

¹⁾ Diese Berichte 19, S. 352.

n-Methylnitronormethylopiazonkalium.

Versetzt man das *n*-Methylnitronormethylopiazon mit Kalilauge, so bildet sich das Kaliumsalz desselben. Zur Analyse wurde es aus Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9KN_3O_5$.

Procente: K 13.49.

Gef. » » 13.24.

Ein isomeres *n*-Methylnitronormethylopiazon.

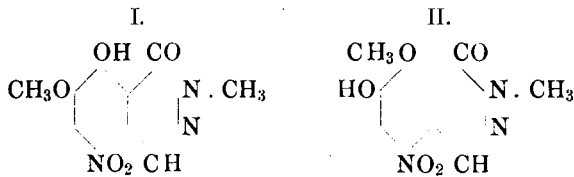
Die oben erwähnte gelbe, körnige Masse wurde noch ein Mal mit Methylalkohol und Methyljodid im Rohr eingesperrt und 10 Stunden bei 150° erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich schöne, dicke Prismen aus, die bei 186° scharf schmelzen. Der Körper ist ziemlich leicht in Eisessig, Alkohol und Chloroform löslich, schwerer in heissem Wasser, Benzol und Ligroin, garnicht in Aceton. Er löst sich in Alkalien; Eisenchlorid erzeugt in wässriger oder alkoholischer Lösung dunkelgrüne Färbung.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3O_5$.

Procente: C 48.19, H 3.85.

Gef. » » 47.81, » 3.59.

Die beiden Verbindungen dürften hiernach wohl isomer sein. Ihre Isomerie erklärt sich leicht dadurch, dass in der ersten die eine; in der zweiten die andere Methoxylgruppe das Methyl verloren hat.



Ein Versuch, aus dem von Liebermann und Bistrzycki (l. c.) dargestellten Monochloropiazin gleichfalls ein Methyl abzuspalten, schlug insofern fehl, als statt des erwünschten Monochlornormethylopiazins das oben beschriebene Normethylopiazon entsteht, indem sich gleichzeitig das leicht bewegliche Chloratom des Chloropiazins gegen Hydroxyl austauscht und dann tautomere Umlagerung eintritt.

Da ich bei der Darstellung des Dichlordihydroopiazins und des *n*-Monochloropiazins wahrzunehmen Gelegenheit hatte, dass diese Verbindungen nur beim Einhalten ganz bestimmter Reaktionsbedingungen entstehen, so erlaube ich mir diese hier noch anzuführen.

Für die Darstellung des Dichlorides wird je ein Gewichtstheil Opiazon und Phosphorpentachlorid in einem weiteren Reagenzglas gut mit einander gemischt und mit einem Gewichtstheil Phosphoroxychlorid übergossen. Dann erwärmt man das Gemisch in dem Oelbad, indem man die Temperatur bis ungefähr 125° steigen lässt. Die

Masse schäumt heftig auf und färbt sich gelb. Hat das Aufschäumen nachgelassen, so erhitzt man noch ein paar Minuten. Die halbste Masse saugt man an der Wasserstrahlpumpe ab, wäscht mit einem Gemisch gleicher Volume Benzol und Phosphoroxychlorid und presst mehrmals zwischen Fließpapier ab. Man krystallisiert aus vorher zum Sieden gebrachtem Eisessig, von welchem man gerade so viel anwendet, dass das Dichlordihydroopiazon sich eben löst.

Die auf dem Porcellan getrocknete Verbindung wird auf Monochloropiazin weiter verarbeitet. Zu diesem Zweck fügt man zu der Dichlorverbindung vorsichtig Wasser und tropfenweise Sodalösung hinzu. Das gelbe Ketochlorid verwandelt sich dabei in das fast weisse, schwach rosa gefärbte Monochloropiazin. Man lässt absetzen, filtriert, wäscht rasch mit Wasser aus und trocknet auf Porcellan.

Beiläufig wurden das Gold-, resp. Platindoppelsalz des Monochloropiazinchlorhydrats dargestellt.

Das Golddoppelsalz, $(C_{10}H_9ClN_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$, fällt beim Versetzen einer Lösung des Monochloropiazins in gewöhnlicher Salzsäure mit wässriger Goldchlorid-Lösung, als dicke, hellgelbe flockige Masse zu Boden.

Analyse: Ber. Procente: Au 34.86.
Gef. » » 34.40.

Wässrige Platinchloridlösung erzeugt in der salzsauren Lösung des Monochloropiazins eine orangerote Fällung des Platindoppelsalzes, $2(C_{10}H_9ClN_2O_2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$.

Analyse: Ber. Procente: Pt 22.63, Cl 33.08.
Gef. » » 22.18, » 32.23.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

266. R. Nietzki und Jean Schneider: Ueber einige Derivate des Pseudocumols.

(Eingegangen am 30. Mai.)

Dinitrochlorpseudocumol.

Mit Hilfe des unsymmetrischen Dinitrochlorbenzols hat der Eine von uns eine Reihe von amidirten Diphenylaminderivaten dargestellt, welche sich durch Oxydation in Farbstoffe der Indamin bezw. Azinreihe überführen liessen. Da das Chloratom des Dinitrochlorbenzols sich nicht nur gegen die Reste von Aminen, sondern, wie schon Willgerodt zeigte, auch gegen Phenolreste austauschen lässt, so lag der Gedanke nahe, diese Methode auch zur Synthese der Oxazimfarbstoffe zu versuchen. Solche Körper liessen sich voraussichtlich aus Deri-