

513. Otto Fischer und Heinrich Schmidt: Notiz über
Orthoamidodiphenylmethan.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 15. October.)

Anknüpfend an früher mitgetheilte Versuche (diese Berichte 26, 3085) über eine Acridinsynthese aus *o*-Amidodiphenylmethan haben wir dieses Amin etwas näher charakterisirt.

Dasselbe bildet, wie früher mitgetheilt, ein helles, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, welches eine bei 107° schmelzende Acetylverbindung giebt.

Das salzsaure Salz wurde ebenfalls schon beschrieben. Erwähnt sei hier noch des Sulfats, $(C_{13}H_{13}N)_2H_2SO_4$, welches in Wasser schwerer löslich ist als das Hydrochlorat und aus Alkohol in schönen weissen, häufig filzigen Nadeln vom Schmp. 191° erhalten wird.

Analyse: Ber. Procente: S 6.9.
Gef. » » 7.3.

Benzoyl-*o*-amidodiphenylmethan nach Schotten-Baumann'scher Methode in verdünnter alkoholischer Lösung dargestellt, bildet aus verdünntem Alkohol krystallisirt lange weisse, glänzende Prismen vom Schmp. 116°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}NO$.

Procente: C 80.6, H 5.9, N 4.8.
Gef. » » 80.5, » 5.9, » 4.8.

Der Sulfoharnstoff, $S:C(NH.C_6H_4.CH_2.C_6H_5)_2$, wurde in üblicher Weise durch Kochen desamins mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung bis zum Nachlassen der Schwefelwasserstoffentwicklung gewonnen. Die nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs und Alkohols bleibende Masse erstarrt nach Waschen mit stark verdünnter Salzsäure. Aus absolutem Alkohol krystallisirt der Sulfoharnstoff in kleinen, schwach gelblichen, derben Krystallen vom Schmp. 147°. Der Sulfoharnstoff ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Aether und Ligroin, fast gar nicht in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{24}N_2S$.

Procente: C 79.4, H 5.8, S 7.8.
Gef. » » 79.3, » 5.8, » 7.4.

Phtalylamidodiphenylmethan. Gleiche Moleküle desamins und Phtalsäureanhydrid wurden 2 Stunden auf 200° erhitzt. Beim Erkalten schied sich eine zähflüssige Masse ab, welche in Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt wurde. Es schieden sich nun gelblich-weisse Krystalle ab, welche mit Sodalösung gewaschen wurden. Schliesslich krystallisirte der Körper aus verdünntem Alkohol in schönen farblosen Nadeln vom Schmp. 139°.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform, Eisessig, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{15}NO_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Procente: C 80.5, H 4.8.

Gef. » » 80.3, » 4.8.

p-Oxybenzylidenamidodiphenylmethan. Dasselbe wird durch halbstündiges Erhitzen desamins mit 1 Mol. *p*-Oxybenzaldehyd auf dem Wasserbade gewonnen. Es krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in kleinen, gelblichen Blättchen vom Schmp. 110°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}NO$.

Procente: C 83.6, H 5.9.

Gef. » » 83.3, » 5.9.

p-Nitrobenzylidenamidodiphenylmethan. Wurde durch zweistündiges Erhitzen bei 100° gleicher Moleküle desamins und *p*-Nitrobenzaldehyds bei Gegenwart von etwas Alkohol gewonnen. Das dickölige Reactionsproduct wurde in einem Gemisch von 2 Th. Aether und 1 Th. Alkohol gelöst und krystallisirte daraus beim langsamen Verdunsten in goldgelben derben Krystallen vom Schmp. 105°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 75.95, H 5.06.

Gef. » » 76.37, » 5.36.

Verhalten des *o*-Amidodiphenylmethans gegen salpetrige Säure. Da das Amin, wie früher gezeigt wurde, bei der Oxydation mit Bleioxyd Acridrin giebt, so schien eine Synthese des Xanthens durch Oxydation des *o*-Oxydiphenylmethans wahrscheinlich. In der That haben wir auch kleine Quantitäten dieses Xanthens durch Destillation des Oxydiphenylmethans über Bleioxyd erhalten, wie dies durch die charakteristischen Reactionen dieses Körpers gegen concentrirte Schwefelsäure nachgewiesen wurde. Jedoch gelang es niemals eine glatte Umsetzung zu erhalten. Das *o*-Oxydiphenylmethan entsteht nach der Griess'schen Reaction durch Kochen der Diazosalze des Diphenylmethans mit Wasser. Wir bedienten uns hierzu des schwefelsauren Diazosalzes, welches in Wasser sehr leicht löslich ist und aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Alkoholäther nur unvollkommen als krystallinischer Niederschlag erhältlich ist. Beim Kochen des Diazosalzes in wässriger Lösung verharzt sehr viel Material. Leitet man nach Beendigung der Stickstoffentwicklung Wasserdampf ein, so geht ein Oel über, während sich im Kühlrohr auch Krystalle absetzen. Das Oel ist *o*-Oxydiphenylmethan, welches durch Auflösen in Natronlauge von dem festen Körper getrennt werden konnte. Letzterer erwies sich als Fluoren. Er wurde abgepresst und wiederholt aus Ligroïn umkrystallisirt und so in kleinen, violett-

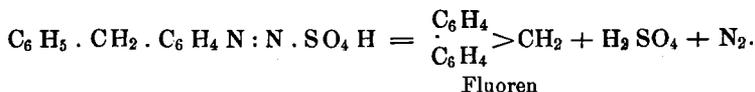
schimmernden Blättchen vom Schmp. 114° erhalten. Durch Vergleich mit Fluoren wurde die Identität festgestellt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}$.

Procente: C 93.98, H 6.02.

Gef. » » 94.1, » 6.11.

Diese Bildung des Fluorens kann nicht überraschen, sie entspricht der Bildung von Diphenyl beim Kochen von Diazobenzol-salzen mit Wasser.



Diphenylmethan-*o*-azo- β -naphthol. Es wurde dieser Körper in üblicher Weise aus dem Diazochlorid und β -Naphthol in rothen Flocken gewonnen. Aus Benzol krystallisirt der Farbstoff in rothen Nadeln vom Schmp. 134°.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{18}N_2O$.

Procente: C 81.6, H 5.3.

Gef. » » 81.2, » 5.3.

Bringt man 1 Mol. Diazodiphenylmethanchlorid mit 1 Mol. Resorcin bei Gegenwart von essigsauerm Natron zusammen, so erhält man die schwerlöslichen Natriumverbindungen zweier Azofarbstoffe, welche sich aus dem Natriumsalz durch Zusatz von Essigsäure in rothbraunen Flocken abscheiden.

Diese Körper werden durch Auskochen mit Alkohol getrennt, wobei der sehr schwer lösliche Diazofarbstoff zurückbleibt. Das in Alkohol leicht lösliche Diphenylmethan-*o*-azodioxycbenzol wird durch Krystallisation aus Ligroin in schönen rothbraunen Nadeln vom Schmp. 170° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 75.0, H 5.26, N 9.46.

Gef. » » 75.3, » 5.7, » 9.2.

Der in Alkohol schwer lösliche Diazofarbstoff wurde aus Benzol in rothbraunen Nadeln vom Schmp. 189° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{26}N_4O_2$.

Procente: C 77.11, H 5.22.

Gef. » » 77.3, » 5.4.

Orthobenzylbenzoësäure aus *o*-Amidodiphenylmethan.

Das Diazodiphenylmethan wird in normaler Weise nach der Sandmeyer'schen Reaction in Orthocyandiphenylmethan übergeführt. 25 g salzsaures Amin wurden unter Erwärmen in 800 g Wasser gelöst und 38 g 40procentiger Salzsäure zugefügt. In diese gut gekühlte und fortwährend bewegte Mischung liess man langsam 9 g Natriumnitrit, in 40 g Wasser gelöst, zufließen. Nach Verlauf von einer Stunde

hat man eine klare Diazolösung. Letztere wurde allmählich in eine auf dem Wasserbade bis auf 90° erhitze Lösung von 60 g Cyankalium, 50 g Kupfersulfat und 600 g Wasser eingetragen. Unter lebhafter Gasentwicklung schied sich ein braungefärbter Niederschlag ab, welcher gut mit Wasser ausgewaschen und wiederholt mit Benzol ausgekocht wurde. Nach Abdestilliren des Benzols wurde das zurückbleibende dunkle Oel im Vacuum fractionirt und so im reinen Zustande 10 g hellgelbes Oel von eigenthümlichem Geruch gewonnen. Das Orthocyanidphenylmethan siedet unter einem Druck von 147 mm zwischen 300—305°.

Dieses Cyanid wurde durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Kocht man hierbei nur 12—14 Stunden, so wird fast gar keine Benzylbenzoësäure gewonnen, sondern deren höchst beständiges Amid. Letzteres bildet aus Benzol schöne weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 162°. Es ist gegen Alkalien und Säuren sehr beständig und wird erst durch mehrtägige Behandlung mit alkoholischer Natronlauge vollkommen verseift.

Analyse: Ber. für $C_6H_5CH_2 \cdot C_6H_4CONH_2 = C_{14}H_{13}NO$.

Procente: C 79.62, H 6.16, N 6.6.

Gef. » » 79.54, » 6.17, » 6.64.

Das Amid löst sich schwer in heissem Wasser, leichter in wässrigen Alkalien.

Die daraus erhaltene *o*-Benzylbenzoësäure zeigte alle Reactionen der in diesen Berichten 9, 631 von Rotering und Zincke beschriebenen Säure. Sie schmolz bei 114°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O_2$.

Procente: C 79.24, H 5.6.

Gef. » » 79.05, » 5.63.

Ueberführung von Benzylbenzoësäure in Anthranol. Concentrirte Schwefelsäure färbt nach Rotering die *o*-Benzylbenzoësäure gelb. Wie wir beobachteten, findet hierbei eine Wasserabspaltung statt, als deren Resultat das von Liebermann entdeckte Anthranol auftritt. 1 Th. *o*-Benzylbenzoësäure wurde unter möglichstem Luftabschluss mit 20 Th. conc. Schwefelsäure ca. 1 Stunde auf 90° erwärmt. Man liess erkalten, goss in Wasser und schüttelte zur Entfernung unangegriffener Säure den gelblichen Niederschlag mit Soda-lösung. Der bleibende Rückstand wurde rasch filtrirt, getrocknet und aus Benzol krystallisirt. Es wurden so schöne Nadeln erhalten, welche zwischen 160—170° schmolzen. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Das Anthranol zeigte die von Liebermann (Ann. d. Chem. 212, 6) angegebenen Reactionen in prägnantester Weise. Durch Oxydation an der Luft, rasch mittels Chromsäure in Eisessig-lösung wurde es in Anthrachinon umgewandelt.

