

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{44}O_2$.

Procente: C 77.65, H 12.94.

Gef. » » 77.70, » 13.12.

Die Entstehungsart dieser in zwei Versuchen aus reiner Behenoxylsäure mit ca. 20 proc. Ausbeute erhaltenen Säure ist bisher noch nicht genügend aufgeklärt.

Nach dem Verdunsten des Acetons wird der aus Diketoximbehensäure und Ketoximketobehensäure bestehende Rückstand mit warmem Benzol ausgeschüttelt, die unlösliche Diketoximbehensäure abfiltrirt und durch Verjagen des Benzols die Ketoximketobehensäure erhalten. Sie krystallisirt aus 95 proc. Alkohol in weissen, mikroskopischen Nadelchen, die auch nach öfterem Umkrystallisiren unscharf bei 83—88° schmolzen und möglicherweise noch ein Gemenge zweier, sehr schwer trennbaren Isomeren darstellen.

Die Ketoximketobehensäure ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{41}NO_4$.

Procente: C 68.93, H 10.70, N 3.66.

Gef. » » 68.81, » 10.73, » 4.09.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

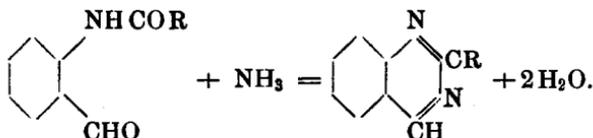
Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

62. Aug. Bischler und M. Lang: Zur Kenntniss der Phen- miazinderivate.

[V. Mittheilung¹⁾: Phen- β -alkylmiazine.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Die Phen- β -alkylmiazine entstehen aus den Acidylverbindungen des *o*-Amidobenzaldehyds beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak entsprechend der Gleichung:



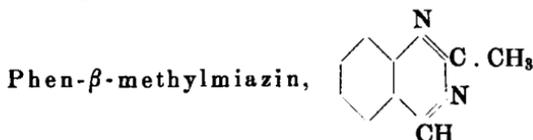
In vorliegender Untersuchung werden Miazine von obiger Constitution beschrieben, wo R gleich Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Phenyl und Benzyl ist.

Die Phen- β -alkylmiazine, welche Alkyle der Fettreihe enthalten, sind unzersetzt siedende Körper von charakteristischem, mäuseharn-

¹⁾ Diese Berichte 24, 506, 25, 3080, 26, 1349, 1384, 1891.

artigem Geruche. In den Siedepunkten derselben ist eine regelmässige Erhöhung von 10° für den Eintritt der CH_2 -Gruppe zu verzeichnen. Phen- β -methylmiazin siedet bei 239° , Phen- β -äthylmiazin bei 249° und Phen- β -propylmiazin bei 259° . In verdünnten Mineralsäuren sind sie leicht löslich und werden durch Alkalien wieder ausgeschieden. Jodmethyl und Jodäthyl geben schwer fassbare Additionsproducte. Mit Platinchlorwasserstoffsäure, Pikrinsäure und Quecksilberchlorid geben sie leicht zersetzliche Verbindungen.

Für die Erkennung der Phen- β -alkylmiazine eignet sich besonders die Ueberführung derselben mittels Chromsäure in die Phen- β -alkyl- α -oxymiazine; die Oxydation vollzieht sich in der Regel glatt und die Oxyverbindungen sind leicht isolirbar.



Diese von dem Einen von uns¹⁾ bereits beschriebene Verbindung findet hier deshalb nochmals Erwähnung, weil sie von den in vorliegender Arbeit angeführten Phenmiazinen die zugänglichste ist und zum Studium dieser Körperklasse mehrfach dargestellt wurde.

10 g des aus heissem Wasser umkrystallisirten Acetyl-*o*-amido-benzaldehyds wurden mit 40 ccm starkem alkoholischen Ammoniak im geschlossenen Rohre 2 Stunden auf 100° erhitzt. Die farblose Lösung der Versuchsröhre hatte sich dabei schwach gelb gefärbt. Von überschüssigem Ammoniak und vom Alkohol durch Erwärmen befreit, hinterblieb ein gelbes Oel, das mit Wasserdampf überdestillirt wurde. Aus dem gelblich-grün gefärbten wässrigen Destillat wurde mit Aether ein gelbes Oel von bitterem Geschmack und äusserst lauge anhaftendem Mäusegeruch isolirt. Es siedet zwischen 237° bis 239° bei 722 mm; erstarrt zu einer gelben, strahlig-krySTALLINISCHEN Masse, die bei 35.5° schmilzt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2$.

Procente: C 75.00, H 5.55, N 19.44.

Gef. » » 74.91, » 5.64, » 19.21.

Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck nach Schall²⁾.
Heizflüssigkeit-Resorcin

Ber. M 144

Gef. » 149.

Das Phen- β -methylmiazin zieht an der Luft Feuchtigkeit an und färbt sich nach und nach dunkelgelb; es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und verdünnten Säuren, weniger in Wasser.

¹⁾ Diese Berichte 24, 506.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 45, 145.

10 g Acetylamidobenzaldehyd gaben 8.25 g Miazin, gegen 94 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Dass obiges Miazin schon in der Kälte entsteht, beweist folgender Versuch: 5 g Acetylverbindung wurden mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenem Gefässe unter bisweiligem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; in üblicher Weise weiter verarbeitet resultirten 3.5 g Miazin.

Eine heisse Lösung des Phenmethylmiazins in absolutem Alkohol giebt auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mit alkoholischem Platinchlorid beim Erkalten eine Abscheidung gelbrother Blättchen. Die Elementaranalyse und die Platinbestimmung der lufttrocknen Krystalle stimmten annähernd für ein normales Platindoppelsalz mit vier Mol. Krystallalkohol $(C_9H_8N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 4C_2H_5O$.

Das Quecksilberdoppelsalz, $(C_9H_8N_2)_2 \cdot HCl \cdot 2HgCl_2 + H_2O$ wird erhalten durch Versetzen einer verdünnten salzsauren Lösung des Miazins mit einer wässrigen Quecksilberchloridlösung als ein weisser, krystallinischer Niederschlag.

Die Verbindung lässt sich nur schwer umkrystallisiren.

Das Pikrat, $C_9H_8N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Base und Pikrinsäure nach mehrstündigem Stehen als ein citronengelber, mikro-krystallinischer Niederschlag aus.

Versuche aus dem Phenmethylmiazin ein Jodmethylat resp. ein Jodäthylat nach den üblichen Verfahren darzustellen führten nur zu einem braunen Syrup, der selbst nach wochenlangem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Oxydationsversuche.

Oxydation mit Kaliumpermanganat. Phenmethylmiazin im 50fachen Gewicht Wasser gelöst wurde mit der zur Ueberführung der Methyl- in die Carboxylgruppe nöthigen Menge 3 pCt Kaliumpermanganatlösung nach und nach versetzt. Die von dem Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Lösung wurde eingeengt und da sie deutlich den charakteristischen Geruch des Miazins zeigte, mit Aether extrahirt.

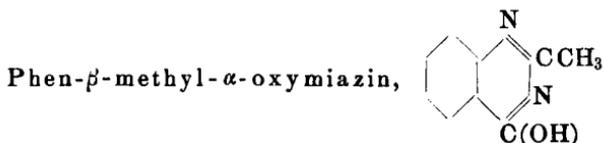
Der Aetherrückstand bestand aus unverändertem Phenmethylmiazin. In der wässrigen Flüssigkeit konnte auch nach dem Eindampfen derselben nur Alkalicarbonat nachgewiesen werden.

Weitere Oxydationsversuche, die unter Eiskühlung sowie auch in saurer Lösung ausgeführt wurden, führten zu demselben Resultate. In einem Falle wurde so lange mit Permanganatlösung versetzt, als noch Entfärbung eintrat; der Miazingeruch war verschwunden, aber eine organische Säure konnte nicht erhalten werden.

Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung. Phenmethylmiazin (1 Mol.) in Eisessig wurde auf dem Wasserbade erwärmt und mit in

Eisessig gelöster Chromsäure (2 Mol.) tropfenweise versetzt; hierbei wurde das Auftreten von Gasblasen bemerkbar. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und nach dem Erkalten mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich zwischen der wässrigen und der Chloroformschicht ein fast weisser Krystallhaufen angesammelt, der, durch Filtration getrennt und mehrmals aus Alkohol umgelöst, den Schmp. 231.5—232° zeigte.

Die Elementaranalyse ergab, dass sich nicht die gesuchte Phenmiazincarbonsäure gebildet hatte, sondern dass in das Phenmethylmiazin nur ein Sauerstoffatom eingetreten und so das



entstanden war.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O$.

Procente: C 67.50, H 5.00.

Gef. » » 67.58, » 4.82.

Weisse, seidenglänzende Nadeln.

Sowohl die Ergebnisse der Elementaranalyse, sowie Schmelzpunkt, Löslichkeit und andere Eigenschaften stimmen für die von Weddige¹⁾ gemachten Angaben über Anhydroacetyl-*o*-amidobenzamid, welches derselbe aus Acetyl-*o*-amidobenzamid erhalten hat.

Diese Verbindung giebt ein gut krystallisirendes

Platindoppelsalz, $(C_9H_8N_2O)_2H_2PtCl_6$.

Versetzt man eine heisse Lösung von Phen- β -methyl- α -oxymiazin in mässig verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid, so findet beim Erkalten zunächst eine theilweise Ausscheidung von salzsaurem Oxymiazin statt. Erst nach längerem Stehen werden gelbrothe Krystalle bemerkbar, die in dem Umfange wachsen, wie das salzsaure Oxymiazin verschwindet, um dann auch noch nachträglich an Anzahl und Grösse zuzunehmen.

Ber. Procente: Pt 26.64.

Gef. » » 26.55.

Das Chloroplatinat bildet tief gelbrothe, rhombische Krystalle, die bei 290° braun werden und sich dann über 300° zersetzen. Es ist reichlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Das Oxymiazin giebt auch ein schönes Bichromat, welches bei der Oxydation des Phen- β -methylmiazins stets sich bildet; unterlässt man nämlich das Verdünnen des Oxydationsgemisches mit Wasser, so scheiden sich nach dem Erkalten nach einiger Zeit Krystalle von

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 36, 141.

der Farbe des Kaliumbichromats aus. Aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, bekommt man wohl ausgebildete, rothgelbe Prismen, die zwischen 175—176° verpuffen.

Die bei der Analyse erhaltenen Resultate stimmen für das



Analyse: Ber. Procente: N 10.39, Cr 19.45.

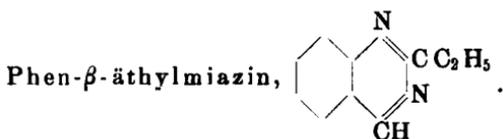
Gef. » » 10.22, » 19.52, 19.71.

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, wenig in Alkohol; kocht man sie mit Alkohol, so wird sie wohl gelöst, dabei aber unter Braunfärbung zersetzt, Alkohol zu Aldehyd oxydirend. Aether, Benzol und Chloroform lösen den Körper nicht.

Wird das Bichromat in Wasser gelöst, mit wenig Natronlauge alkalisch gemacht, gekocht und dann mit Essigsäure angesäuert, so scheiden sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die aus Alkohol umgelöst den Schmelzpunkt 232° zeigen und auch andere Eigenschaften des oben beschriebenen Phen- β -methyl- α -oxymiazins besitzen.

Dieselbe Oxyverbindung bildet sich auch beim Behandeln des Phenmethylmiazins in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure.

Oxydationsversuch mit Salpetersäure. Derselbe wurde in der Weise ausgeführt, dass die Base in der 20fachen Menge verdünnter Salpetersäure gelöst und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Die anfangs fast farblose Lösung färbte sich immer mehr gelb und entwickelte beträchtliche Mengen Kohlendioxyd; nach und nach setzten sich harzige Klümpchen ab, aus denen nichts Krystallinisches isolirt werden konnte.



Erwärmt man *o*-Amidobenzaldehyd mit überschüssigem, frisch destillirtem Propionsäureanhydrid ca. 15 Minuten lang auf dem Wasserbade und behandelt das dunkelgelb gefärbte Reactionsproduct mit Sodalösung, so erhält man ein gelbes Oel, das mit Aether isolirt wurde. Da dasselbe nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, und in dieser Form keine Garantie der Reinheit bot, so wurde es direct weiter verarbeitet.

5 g der öligen Propionylverbindung des *o*-Amidobenzaldehyds wurden zur Erlangung des Phenäthylmiazins mit ca. 20 ccm alkoholischem Ammoniak unter Verschluss zwei Stunden auf 100° erhitzt. Der Anfangs wenig gelb gefärbte Rohrinhalt hatte sich unwesentlich verändert.

Vom Alkohol durch schwaches Erwärmen befreit, hinterblieb ein gelbes Oel, das mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Das schwach gelb gefärbte Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt, mit Aether einige Male extrahirt, der Aether verdunstet und der ölige Rückstand zur Reinigung fractionirt. Siedepunkt zwischen 247—249° bei 722 mm Druck.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$.

Procente: C 75.95, H 6.32, N 17.72.

Gef. » » 75.82, » 6.51, » 17.81.

Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck nach Schall:

Ber. M 158.

Gef. » 170.

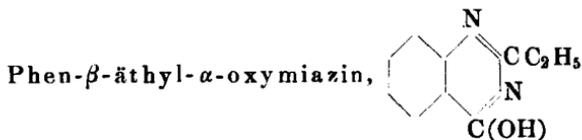
Spec. Gewicht bei 20° 1.0899. Gelbe, ölige Flüssigkeit; sie ist hygroskopisch, verändert sich bei längerem Stehen an der Luft nur wenig und riecht nach Mäuseharn. Wenig löslich in Wasser, dagegen leicht löslich in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Leitet man in die ätherische Lösung des Phenäthylmiazins trocknes Chlorwasserstoffgas ein, so entsteht ein weisses, amorphes, flockiges Product, das abfiltrirt und in Alkohol gelöst durch sehr viel Aether wieder gefällt wird. Das so gewonnene, weisse, mikrokristallinische Pulver ist das salzsaure Salz des Phenäthylmiazins, $C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl + H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Eine Lösung des Miazins in absolutem Alkohol mit wenig conc. Salzsäure versetzt, gab mit alkoholischem Platinchlorid ein Chloroplatinat in orangerothern kurzen Nadeln.

Aus gemischten alkoholischen Lösungen des Miazins und Pikrinsäure scheidet sich nach längerem Rühren ein citronengelbes mikrokristallinisches Pulver ab.

Zur weiteren Charakterisirung des Phenäthylmiazins wurde dasselbe übergeführt in das



Die Eisessiglösung von 1 Mol. Phen- β -äthylmiazin und 2 Mol. Chromsäure wurde auf dem Wasserbade bis Grünfärbung eintrat erwärmt. Da nach dem Erkalten der Lösung keine Abscheidung eines Chromates stattfand, so wurde die grössere Menge des Eisessigs durch Destillation entfernt und der Rückstand mit Wasser verdünnt; dabei fiel das Oxydationsproduct in graugrün gefärbten Nadeln aus, welche abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wurden. Zur Abscheidung des noch beigemengten Chroms wurden dieselben mit wenig Natronlauge gekocht und filtrirt; beim Ansäuern mit Essigsäure fiel der Körper

alsdann in gelblich-weißen Nadeln aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Verbindung in zu Büscheln vereinigten Nadelchen; durch Sublimation erhält man sie in schneeweißen, wolligen Nadeln.

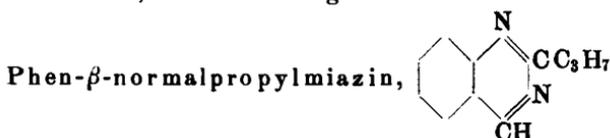
Neben dem Oxymiazin muss noch eine geringe Menge einer Carbonsäure sich gebildet haben, da nämlich der Schmelzpunkt der Substanz, erst nachdem man sie mit Sodalösung behandelt, ein glatter wird. Schmp. 227—228.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$.

Procente: C 68.96, H 5.74.

Gef. » » 68.85, » 5.86.

Der Körper ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin.



o-Amidobenzaldehyd wurde mit überschüssigem, frisch destillirtem normalen Buttersäureanhydrid etwa 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die Acidylverbindung wurde aus der Lösung auf übliche Weise als ein hellgelbes, zähfließendes Oel erhalten. Dasselbe wurde ohne weitere Reinigung mit dem vierfachen Gewicht alkoholischem Ammoniak auf 110° während zwei Stunden erhitzt. Reactionsproduct schwach gelbgefärbte Lösung.

Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein dunkelgelb gefärbtes Oel, das mit Wasserdampf destillirt wurde. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Aether extrahirt. Aetherrückstand ein gelbes, dickes Oel, das den intensiven Mäusegeruch des Phen- β -methylmiazins nicht mehr ganz in demselben Maasse besitzt. Es siedet zwischen 257 — 259° bei 722 mm Druck.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_2$.

Procente: C 76.74, H 6.97, N 16.27.

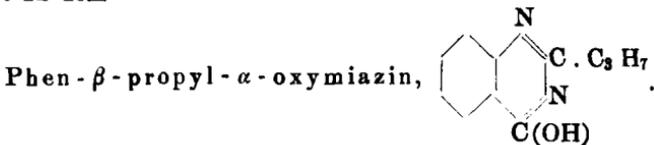
Gef. » » 76.38, 76.49, » 7.14, 7.48, » 15.88.

Weniger in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich.

Giebt man zu der Base conc. Salzsäure, so löst sie sich unter Erwärmung auf und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Aus wenig Wasser umgelöst, erhält man das salzsaure Salz in gelblichen Nadeln, die nach dem Trocknen über Aetzkali, laut Wasser- und Chlorbestimmung, nach der Formel $C_{11}H_{12}N_2 \cdot HCl + H_2O$ zusammengesetzt sind. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes scheidet auf Zusatz von alkoholischer Platinchloridlösung, nach einigem Stehen, glänzende, gelbrothe Blättchen aus, die man aus heissem Alkohol umlösen kann.

Das Phenpropylmiazin wird durch Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt zu dem



Erhalten nach dem bei Phen- β -äthyl- α -oxymiazin angegebenen Verfahren. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in weissen, voluminösen Nadeln, die bei 205° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O$.

Procente: C 70.21, H 6.38.

Gef. » » 69.83, » 6.43.

Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Petroläther.

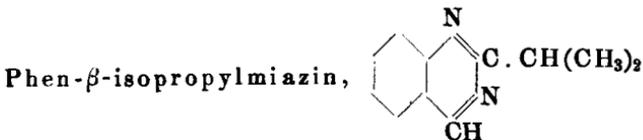
Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$.

Kocht man Phen- β -propyl- α -oxymiazin mit nicht zu verdünnter Salzsäure, so geht es in Lösung und giebt auf Zusatz von wässrigem Platinchlorid nach längerem Stehen ein rothgelbes, gut krystallisirtes Chloroplatinat.

Ber. Procente: Pt 24.74.

Gef. • » 24.81.

Das Doppelsalz ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, weniger in den kalten Flüssigkeiten.



Das Isobuttersäurederivat des *o*-Amidobenzaldehyds wurde auf dieselbe Weise erhalten, wie das mit der normalen Buttersäure. Eine gelbe, syrupöse Flüssigkeit, die nicht gereinigt werden konnte.

Beim Erhitzen mit alkoholischen Ammoniak verwandelte sie sich in ein etwas dunkler gefärbtes, zähes Oel von mäuseartigem Geruch. Dasselbe wurde mit Wasserdampf übergetrieben und aus dem mit Kochsalz gesättigten Destillat mit Aether extrahirt. Gelbes Oel, das zwischen 253—255° bei 722 mm Barometerstand siedet.

Die Ausbeute an Phenisopropylmiazin war stets eine schlechte; beim Destilliren des Reactionsproductes mit Wasserdampf blieb stets ein harziger Rückstand zurück. Jedenfalls ist die Acidylirung des Amidobenzaldehyds mit Isobuttersäureanhydrid eine sehr mangelhafte.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_2$.

Procente: C 76.74, H 6.97, N 16.27.

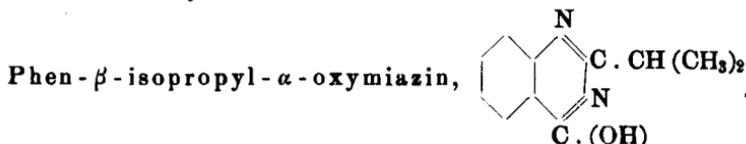
Gef. » » 76.45, » 7.08, » 16.12.

Dampfdichtebestimmung nach Schall.

Ber. M 172,
Gef. » 189.

Gelbes, dickflüssiges Oel, das wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich ist.

Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Platinchlorid und von Phenisopropylmiazin scheiden sich rothgelbe Blättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden können.

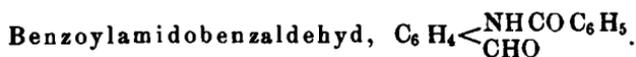


Beim Erwärmen von 1.7 g des Phenisopropylmiazins mit 2 g Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung, tritt schon nach $\frac{1}{4}$ Stunde vollkommene Grünfärbung der Lösung ein. Durch vorsichtiges Abdampfen von der Hauptmenge des Eisessigs befreit, scheidet die Flüssigkeit auf Wasserzusatz einen grünlich-weißen Niederschlag ab, der, in bekannter Weise vom Chrom getrennt, aus verdünntem Alkohol in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirte. Die Verbindung kann auch durch Sublimation gereinigt werden. Schmp. 195—196°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O$.

Procente: C 70.21, H 6.38.
Gef. » » 69.85, » 6.89.

Sehr schwer löslich in heissem Wasser, wenig in Aether, aber leicht in Alkohol und Benzol.



Gut getrockneter *o*-Amidobenzaldehyd wurde mit reinem Benzoësäureanhydrid etwa 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt; die Anfangs hellgelbe Flüssigkeit nahm eine hellbraune Farbe und zähfließende Beschaffenheit an. Durch Auskochen mit Sodalösung gereinigt, hinterblieb ein öliges Product, das stellenweise nach und nach krystallinisch erstarrte. Mit Petroläther konnte diesem Gemisch eine Verbindung entzogen werden, die aus Lignoïn bis zum constanten Schmelzpunkte umkrystallisirt wurde.

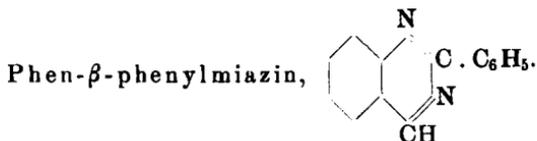
Schneller lässt sich dieser Körper erhalten, wenn man 2 Mol. *o*-Amidobenzaldehyd in wasserfreier benzolischer Lösung mit 1 Mol. Benzoylchlorid zusammenbringt. Unter schwachem Erwärmen tritt sofort Reaction ein, indem salzsaurer Amidobenzaldehyd in gelbrothen Flocken abgeschieden wird. Zuletzt wird noch wenig erwärmt, dann filtrirt und das Benzol verdunstet; der bald festwerdende Rückstand wurde aus Lignoïn umkrystallisirt. Schmp. 73—74°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}NO_2$.

Procente: C 74.66, H 4.88, N 6.22.

Gef. » » 74.68, » 5.03, » 6.29.

Gelblich-weiße, sternförmig gruppirte, feine Nadeln, die schwer in heissem Ligroin, reichlich in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind.



Diese Verbindung ist bereits von Gabriel und Jansen ¹⁾ aus *o*-Amidobenzylbenzamid dargestellt worden. Aus dem Benzoyl-*o*-amidobenzaldehyd entsteht sie beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100°. Der nach dem Verdunsten des Alkohols resultirende Krystallbrei wurde aus verdünntem Alkohol umgelöst. Schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 101° schmelzen. Destillirt man die Base, so geht über 300° ein hellgelbes Oel über, das sofort erstarrt und aus Alkohol in schneeweissen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2$.

Procente: C 81.55, H 4.85, N 13.59.

Gef. » » 81.70, » 5.29, » 13.42.

Dieses Miazin ist geruchlos, besitzt schwach basischen Charakter, ist unlöslich in Wasser, wird dagegen leicht von Alkohol, Aether und Benzol aufgenommen.

Das Phenphenylmiazin wurde noch durch folgende Salze charakterisirt.

Salzsaures Salz, $C_{14}H_{10}N_2 \cdot HCl$.

Die in heisser, verdünnter Salzsäure gelöste Base giebt auf Zusatz von conc. Salzsäure farblose, zuweilen auch schwach roth gefärbte Nadeln.

Die über Aetzkali getrocknete Substanz gab:

Analyse: Ber. für obige Formel.

Procente: Cl 14.63.

Gef. » » 14.56.

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich, durch warmes Wasser wird es aber zersetzt.

Wässriges Platinchlorid giebt mit der salzsauren Lösung des Miazins ein rothgelbes, gut krystallisirendes Chloroplatinat.

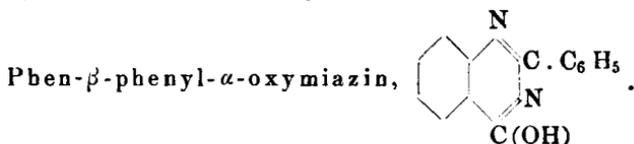
Pikrat, $C_{14}H_{10}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Die Benzollösung von gleichen Molekülen Phen- β -Phenylmiazin und Pikrinsäure scheidet beim Vermischen mit Ligroin gelbe, voluminöse Nadelchen aus.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2810.

Analyse: Ber. Procente: N 16.09.
 Gef. » » 16.30.

Das Pikrat ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Das Phenylmiazin wird durch Chromsäure in Eisessiglösung, analog den β -alkylylirten Phenmiazinen, oxydirt zu

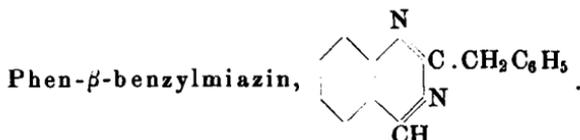


Bei der zu erwartenden Schwerlöslichkeit der Oxyverbindung wurde nach der Oxydation von dem Abdestilliren des Eisessigs Abstand genommen, sondern die Lösung gleich mit Wasser verdünnt; die abgeschiedenen Flocken wurden abfiltrirt, in wenig Natronlauge gelöst und nach dem Filtriren mittels Eisessig gefällt. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in glänzenden, weissen Nadeln. Schmelzpunkt 235—236°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O$.

Procente: C 75.67, H 4.50.
 Gef. » » 75.26, » 4.57.

Das Oxymiazin ist in Wasser sozusagen unlöslich, wird aber von Alkohol, Aether und Benzol leicht aufgenommen; verdünnte Salzsäure löst es schon in der Kälte. Sublimirbar



Das Phenyllessigsäurederivat des *o*-Amidobenzaldehyds wurde ganz unrein aus Phenyllessigsäureanhydrid, resp. Phenyllessigsäurechlorid und trockenem *o*-Amidobenzaldehyd nach üblichen Methoden, als eine gelbe, syrupdicke, harzige Substanz erhalten; dieselbe konnte nicht gereinigt werden.

Der Phenylacetylamidobenzaldehyd wurde, analog wie die oben beschriebenen Acidylverbindungen, mit alkoholischem Ammoniak in das correspondirende Miazinderivat verwandelt. Reactionsproduct — ein zähfließendes, gelbes Oel. Dasselbe wurde bei gewöhnlichem Drucke fractionirt; zwischen 345—355° destillirte ein gelbes Oel, das bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte, die mit harzigen, nicht festwerdenden Theilchen verunreinigt war. Die ätherische Lösung derselben schied auf Zusatz von Lignoïn beträchtliche Mengen brauner harziger Flocken aus. Das Filtrat davon wurde durch Verdunsten vom Aether und Lignoïn befreit und der Rückstand nochmals fractionirt.

Jetzt destillirte zwischen 350—355° ein gleich erstarrendes Oel; ganz fest wurde auch dieses nicht, die feste Masse war immer noch mit flüssigen Antheilen vermengt.

Die geringe Ausbeute liess ein abermaliges Destilliren nicht mehr zu, es wurde deshalb das Product durch Umkrystallisiren aus Aether weiter gereinigt. Der so erhaltene Körper schmolz zwischen 59—60°, war aber offenbar noch nicht ganz rein, da die Analysen nur annähernd stimmen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$.

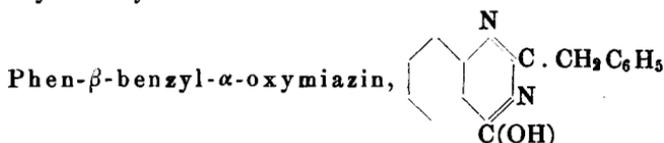
Procente: C 81.81, H 5.45, N 12.72.

Gef. » » 80.39, 81.50, » 5.01, 6.14, » 12.22.

Geruchlose, gelbe, krystallinische Masse, die sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether oder Benzol löslich ist.

Die Base giebt mit Salzsäure unter schwachem Erwärmen ein Chlorhydrat und dieses mit Platinchlorid ein gelbrothes Platindoppelsalz.

Das Phenbenzylmiazin wurde in der üblichen Weise mit Chromsäureanhydrid oxydirt zu



Nach Eintritt der Grünfärbung wurde die Eisessiglösung mit Wasser verdünnt, wodurch ein langsames Abscheiden gelber Kryställchen bewirkt wurde. Abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, wurden sie in wenig Natronlauge aufgenommen, gekocht, vom Rückstand filtrirt und wieder mit Essigsäure ausgefällt. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in feinen, verfilzten, schwach gelb gefärbten Nadeln, die bei 177° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O$.

Procente: C 76.27, H 5.08.

Gef. » » 75.72, » 5.53.

Die Löslichkeit des Körpers in Wasser ist sehr gering; in Alkohol, Aether und Benzol wird sie leicht aufgenommen.

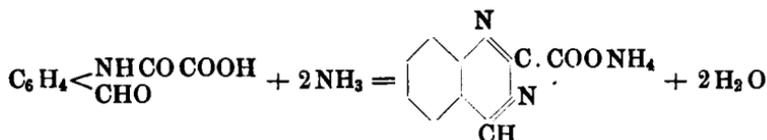
Versuche zur Darstellung des Phenmiazins.

Das Phenmiazin selbst sollte man nach dem oben entwickelten Schema aus der Formylverbindung des *o*-Amidobenzaldehyds beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak gewinnen können. Formyl-*o*-amidobenzaldehyd konnte aber aus den Componenten nicht bekommen werden: beim Erhitzen des *o*-Amidobenzaldehyds mit wasserfreier Ameisensäure entstehen nur harzige Producte.

Es wurde nun versucht, dieses Miazin auf folgende Weise darzustellen.

Aus *o*-Amidobenzaldehyd wurde mit Chloroxalsäureäthylester die Aethoxalylverbindung, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NHCOCOOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$, erhalten; dieselbe gab bei der Verseifung die Säure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NHCOCOOH} \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$. Versuche, aus letzteren Kohlendioxyd abzuspalten und so zur Formylverbindung des Amidobenzaldehyds zu gelangen, führten zu keinem positiven Resultat.

Man konnte nun annehmen, dass beim Erhitzen der Oxaminsäureverbindung mit alkoholischem Ammoniak sich das Ammoniumsalz der Phenmiazincarbonsäure nach folgender Gleichung:



bilden würde, welches beim Erhitzen mit Kalk das Phenmiazin geben sollte. Die Versuchsergebnisse waren aber auch in diesem Falle keine günstigen.

Aethoxalyl-*o*-amidobenzaldehyd, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NHCOCOOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$.

Zu gut getrocknetem *o*-Amidobenzaldehyd (2 Mol.) in Benzol wurde allmählich Aethoxalsäurechlorid (1 Mol.) hinzugefügt; es schied sich sofort salzsaurer Amidobenzaldehyd in rothgelben Flocken ab. Aus dem Filtrat davon krystallisirten nach dem Verdunsten der grösseren Menge des Benzols weisse Nadeln, die durch nochmaliges Umlösen aus wenig Benzol in seidenglänzenden, mehrere Centimeter langen Nadeln erhalten wurden. Schmp. 196°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO_4$.

Procente: C 59.72, H 4.97, N 6.33.

Gef. » » 59.57, » 5.14, » 6.44.

Der Körper wird von kochendem Wasser schwer aufgenommen, leicht dagegen von Alkohol, Aether und Benzol.

Aethoxalyl-*o*-amidobenzaldehyd wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge alkoholischem Kali verseift; das resultirende Kaliumsalz der Oxaminsäure vom Alkohol durch Absaugen und Trocknen vollkommen befreit, dann in wenig Wasser gelöst und hierauf mit Salzsäure vorsichtig neutralisirt. Die abgeschiedene Säure bildet ein weisses, amorphes Pulver, welches aus verdünntem Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt derselben war nicht glatt: bei 147° begann sie zu sintern, um bei 163—164° sich unter Kohlendioxydentwicklung zu zersetzen.

Die Analysen gaben zu hohen Kohlenstoffgehalt.

Die Formylverbindung des *o*-Amidobenzaldehyds konnte aus der Oxaminsäure nicht erhalten werden, indem dieselbe nach der Kohlen-

dioxydabspaltung immer ein harziges Product hinterliess, das nicht gereinigt werden konnte und mit alkoholischem Ammoniak nicht reagirte.

Um von der Säure direct zum Miazin zu gelangen, wurde sie mit alkoholischem Ammoniak unter Verschluss auf 150° 2—4 Stunden lang erhitzt. Heiss war der Rohrinhalt fast vollkommen flüssig; nur ein geringer Theil hatte sich amorph abgeschieden; beim Erkalten vermehrte sich die Abscheidung. Der nach dem Verjagen des Alkohols erhaltene Rückstand gab beim Destilliren mit Kalk, unter Entwicklung von Ammoniak und brenzlicher Gerüche, eine ölige Flüssigkeit, die mit Wasserdampf destillirt wurde. Aus dem fast farblosen Destillat konnte mit Aether nur wenig eines gelben Oeles extrahirt werden, das eigenthümlich, fast aminartig roch, keineswegs aber den eigenartigen Mäusegeruch besass, welchen die alkylirten Phenmiazine zeigen.

Die Elementaranalyse stimmte annähernd für das Phenmiazin.

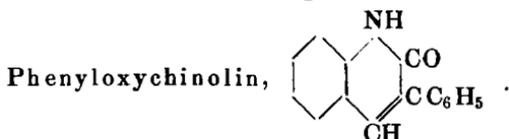
Analyse: Ber. für $C_8H_5N_2$.

Procente: C 73.84, H 4.61.

Gef. » » 73.20, » 5.05.

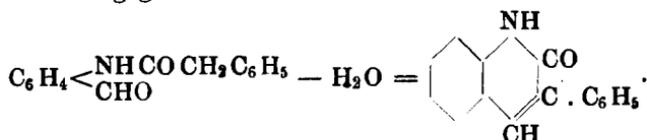
Zur weiteren Charakterisirung der Verbindung fehlte es leider an Substanz.

A n h a n g.



Der weiter oben beschriebene unreine Phenylacetyl-o-amidobenzaldehyd, ein zähes, klebriges Oel, wurde in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst und mit etwas alkoholischem Kali versetzt; es krystallisirten nach einiger Zeit lange, zugespitzte, gelbe Nadeln aus, die durch mehrmaliges Umlösen aus heissem Alkohol rein weiss erhalten wurden. Schmp. $234-235^{\circ}$.

Die Resultate der Analyse stimmten für einen Körper, der aus Phenylacetyl-o-amidobenzaldehyd unter Wasseraustritt sich nach folgender Gleichung gebildet hat:



Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}NO$.

Procente: C 81.44, H 4.97, N 6.33.

Gef. » » 81.37, » 5.06, » 6.36.

Harte, weisse, seideglänzende Nadeln, die in Wasser und Aether unlöslich sind, dagegen reichlich von heissem Alkohol und Benzol aufgenommen werden.

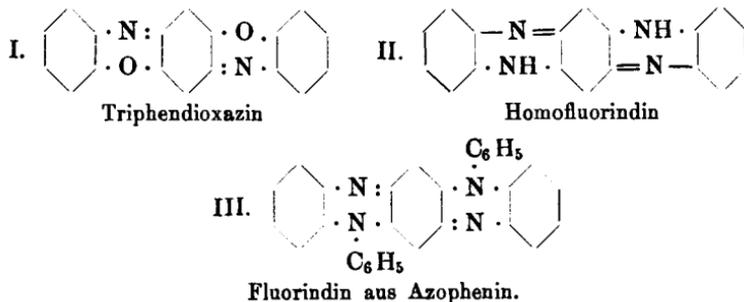
Mit Hrn. Schmies hat der eine von uns diese Verbindung näher untersucht und dabei gefunden, dass ihr die angeführte Constitution wirklich zukommt.

I. Universitätslaboratorium Zürich.

63. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber die Fluorindine II.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Vor 4 Jahren (diese Berichte 23, 2789) haben wir eine Abhandlung über diese namentlich in physikalischer Beziehung so interessante Klasse von Farbstoffen veröffentlicht, worin wir bestimmte Ansichten über die Constitution dieser Körper geäussert haben. Wir haben für das aus Azophenin entstehende Product den historischen Namen »Fluorindin« beibehalten, obschon dasselbe nicht das einfachste Derivat dieser Körperklasse ist. Wir haben dann für das einfachere Fluorindin, $C_{18}H_{12}N_4$, den Namen »Homofluorindin« vorgeschlagen und auf die Beziehungen dieser Körper zum Triphendioxazin Seidel's aufmerksam gemacht. Die von uns erkannten Beziehungen dieser 3 Körper werden durch die folgenden Formeln klar:



Weder diese Nomenclatur, noch die Formeln der Körper, noch endlich die Beziehungen der Fluorindine zum Triphendioxazin haben den Beifall des Hrn. R. Nietzki (s. dessen Chemie der organischen Farbstoffe, II. Aufl., S. 230) gefunden.

Was zunächst den Vorschlag von Nietzki anbetrifft, das Homofluorindin als »Fluorindin« zu bezeichnen und das Fluorindin als Diphenylfluorindin anzusprechen, so könnte man sich diesem Vorschlage anschliessen, falls das Homofluorindin wirklich der einfachste Re-