

Rogow, M., Schellingstr. 96, München (durch K. Hofmann und R. Willstätter);
Schoene, Georg, Spreestrasse 21, Charlottenburg (durch F. Mylius und R. Funk).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

396. Ladenburg, A., Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 68 (Zimmtverbindungen — Zinn). Breslau.
703. Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfrg. 45. Hamburg und Leipzig 1895.

Der Vorsitzende:
I. V.
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

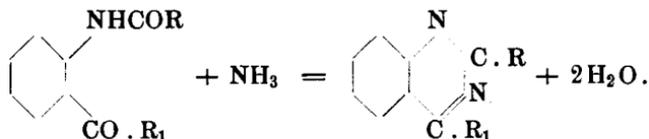
Mittheilungen.

152. Aug. Bischler und H. P. Muntendam: Zur Kenntniss der Phenmiazinderivate.

[VI. Mittheilung¹⁾: *p*-Tolu- β -alkylmiazincarbonensäuren.]

(Eingegangen am 21. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Die von dem einen von uns entdeckte Synthese der Phenmiazinderivate besteht in der Condensation der acidylirten *o*-Amidocarbonylverbindungen mit alkoholischem Ammoniak; die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:



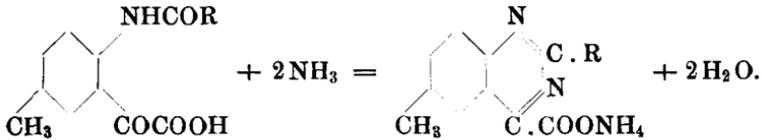
Das Radical R kann, je nach dem Säureanhydrid, welches für die Darstellung der acidylirten Amidokörper in Anwendung kam, gleich Methyl, Aethyl, Phenyl, Benzyl u. s. w. sein. Das [Radical R_1] kann gleich sein einem Wasserstoffatom, einer Alkyl- Phenyl- oder Hydroxylgruppe und endlich gleich einer Carboxylgruppe.

Ein besonderes Interesse beanspruchen die Phenmiazinderivate, bei denen R_1 gleich einer Carboxylgruppe ist, d. h. die Phenmiazincarbonensäuren. Dieselben entstehen aus den Acidyl-*o*-amidobenzoylameisensäuren beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak.

¹⁾ Diese Berichte 28, 279.

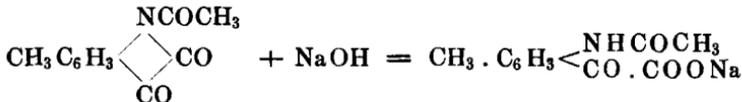
Ueber die Pheniazincarbonensäuren wird später gemeinschaftlich mit Hrn. Serebrjakianz berichtet, in dieser Abhandlung sollen dagegen die *p*-Tolumiazincarbonensäuren beschrieben werden.

Als Ausgangsmaterial diente das von P. J. Meyer¹⁾ dargestellte *p*-Methylisatin, welches durch Erwärmen mit Säureanhydriden in die Acidylderivate übergeführt wurde; letztere geben beim Behandeln mit Alkalien die acidylirten *p*-Methylisatinsäuren, aus denen beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Ammoniumsalze der Tolumiazincarbonensäuren entstehen, gemäss der Gleichung:



Von den Acidylderivaten des *p*-Methylisatins wurde die Acetylverbindung schon von C. Duisberg beschrieben; man erhält sie durch zweistündiges, schwaches Kochen von *p*-Methylisatin mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid. Beim Erkalten erstarrt die dunkelrothe Lösung zu einem aus Nadelchen bestehenden Krystallkuchen, welche nach dem Absaugen der Mutterlauge eine dunkelgelbe Farbe besitzen; aus heissem Benzol krystallisiren sie in citronengelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 172°.

Das Acetyl-*p*-methylisatin giebt beim Verreiben mit Natronlauge eine dunkelgelbe Lösung; dieselbe enthält das nach der Gleichung:



resultirende Natriumsalz der

Acetyl-*p*-methylisatinsäure.

Zu der Lösung des Natriumsalzes wurde unter Kühlung verdünnte Schwefelsäure bis zur Neutralisation zugefügt, das abgeschiedene weisse oder schwach gelbgefärbte Pulver, die freie Isatinsäure, abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schmp. 166°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_4$.

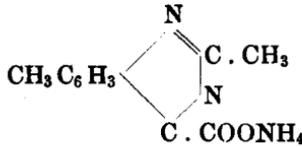
Procente: C 59.72, H 4.97, N 6.33.

Gef. » » 59.65, » 5.05, » 6.32.

Die Acetyl-*p*-methylisatinsäure ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer dagegen in kaltem; ferner ist sie leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Aether und Ligroin.

Die Acetyl-*p*-methylisatinsäure wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak condensirt zu dem

¹⁾ Diese Berichte 16, 924, 2216.

Ammoniumsalz der *p*-Tolu- β -methylmiazin- α -carbonsäure,

Man muss dabei Sorge tragen, nicht über ca. 120° zu erhitzen, da bei höherer Temperatur das Product sich zu zersetzen beginnt. Es wurden jedesmal 5—8 g der Acetylverbindung mit 10—15 ccm gesättigtem alkoholischen Ammoniak unter Verschluss 2 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten bildete der Röhreninhalt eine weisse, dichte Krystallmasse, welche am unteren Ende der Röhre etwas roth gefärbt war. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Umlösen daraus wurden dünne, meistens etwas röthlich gefärbte Nadelchen erhalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$.

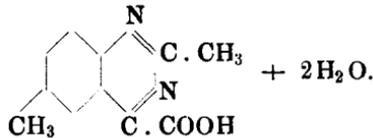
Procente: N 19.17.

Gef. » » 19.36.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und in heissem Alkohol. Mit der wässrigen Lösung desselben erzeugen Niederschläge: Baryumchlorid — einen weissen, flockigen, Kupfersulfat — einen blaugrünen, flockigen, Mercuronitrat — einen weissen, gallertartigen.

Aus dem Ammoniumsalz ist leicht zu gewinnen die

p-Tolu- β -methylmiazin- α -carbonsäure,



Wenn man zu der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes verdünnte Salzsäure zusetzt, so scheidet sich die freie Miazincarbonsäure ab; ein Ueberschuss von noch so geringer Menge Salzsäure ist zu vermeiden, da die Säure sich leicht darin löst.

Es wurde deshalb so lange Salzsäure zugesetzt, bis die Lösung Congopapier schwach bläute. Die abfiltrirten weissen Kryställchen schmolzen nach dem Trocknen unter Kohlendioxydentwicklung bei 160—161°.

Ein Theil der lufttrocknen Säure wurde direct analysirt, ein anderer Theil wurde in wenig lauwarmem Wasser gelöst und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach einigen Tagen krystallisirten daraus schwach gelbgefärbte Blättchen, welche nach dem Trocknen an der Luft zur zweiten Analyse verwendet wurden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O$.

Procente: C 55.64, H 5.88, N 11.76.

Gef. » » 55.86, 55.28, » 6.36, 5.96, » 11.58, 11.60.

Die Analysenergebnisse zeigen, dass die Tolumethylmiazincarbon-säure aus dem reinen Ammoniumsalz sofort rein zu erhalten ist und dass sie mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt.

Hr. Serebrjakianz hatte im hiesigen Laboratorium bereits gefunden, dass die Miazincarbon-säuren beim Erhitzen auf 110° sich langsam unter Kohlendioxydabgabe zersetzen. Aus diesem Grunde wurde das Trocknen der Tolumethylmiazincarbon-säure, behufs Krystallwasserbestimmung, in einer Kohlendioxydatmosphäre vorgenommen. Durch das mit der Substanz beschickte, gewogene Röhrchen wurde Kohlendioxyd geleitet; das Röhrchen befand sich in einem weiteren Gefäss, welches in einem Oelbad auf $110-115^{\circ}$ geheizt wurde.

Nach dem Erkalten im Kohlendioxydstrom wurde das Röhrchen gewogen und von Neuem auf die angegebene Weise bis zum constant bleibenden Gewichte erhitzt.

Krystallwasserbestimmung: Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 15.12.

Gef. » » 15.29.

Während des Trocknens zersetzte sich die Säure also nicht, obwohl man einen ganz schwachen Miazingeruch wahrnehmen konnte.

Die wasserfreie Säure gab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 65.34, H 4.95.

Gef. » » 65.63, » 5.32.

Die *p*-Tolu- β -methylmiazincarbon-säure ist reichlich löslich in heissem Wasser, krystallisirt aber erst nach längerem Stehen wieder aus. Sie ist schwer löslich in heissem Alkohol und so zu sagen unlöslich in Benzol, Aether, Chloroform oder Ligroin; leicht dagegen in Eisessig, sowie in Mineralsäuren, Alkalien und warmer Soda-lösung.

Diese Miazincarbon-säure wurde durch folgende Salze und Derivate weiter charakterisirt.

Silbersalz, $C_{10}H_9N_2COOAg + 4H_2O$.

Einige Gramme des Ammoniumsalzes wurden in wenig Wasser gelöst und mit Silbernitratlösung versetzt; sofort fiel ein dicker, käsiger, gelblich weisser Niederschlag aus, der mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, welchem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind; beim Stehen dieser Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure scheiden sich grosse, gelbe, durchsichtige Prismen ab.

Die Krystallwasserbestimmung der umkrystallisirten Substanz gab nach dem Erhitzen bis zum constanten Gewichte auf 110—115° folgende Resultate:

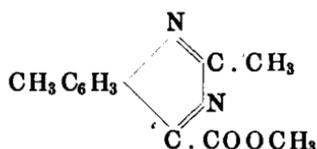
Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_2COOAg + 4H_2O$.
 Procente: H_2O 18.64.
 Gef. » » 18.61.

Das durch Erhitzen von Wasser befreite Salz gab:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_2COOAg$.
 Procente: Ag 34.94.
 Gef. » » 34.50.

Aus dem nicht umkrystallisirten, getrockneten Silbersalze wurden folgende zwei Ester der Miazincarbonsäure dargestellt.

p-Tolu- β -methylmiazin- α -carbonsäuremethylester,



Ein Theil des Silbersalzes wurde mit dem doppelten Gewicht Jodmethyl am Rückflusskühler 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Nach dieser Zeit wurde das Reactionsproduct mit Aether extrahirt und vom Jodsilber abfiltrirt. Nach dem Verdunsten des Aethers und des überschüssigen Jodmethyls blieb ein schwach rothgefärbter Krystallkuchen zurück, der, zum Zwecke der Entfernung des freien Jods, mit Natriumhyposulfatlösung geschüttelt wurde. Aus Alkohol krystallisirt er in Blättchen, die bei 96° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_2$.
 Procente: C 66.66, H 5.51.
 Gef. » » 66.56, » 5.57.

Der Methylester ist sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

p-Tolu- β -methylmiazin- α -carbonsäureäthylester,



Dieser Ester wurde analog wie der Methylester erhalten. Aetherrückstand — ein gelbroth gefärbtes Oel, das beim Stehen allmählich zu strahlförmig gruppirten Prismen erstarrte. Aus Alkohol krystallisirt er in grossen, gelbgefärbten flachen Prismen, die bei 71° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O_2$.
 Procente: C 67.82, H 6.08.
 Gef. » » 67.50, » 6.37.

Der Aethylester ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Die Miazincarbonensäuren lösen sich zwar leicht in Mineralsäuren, besitzen also, wie die Amidosäuren, basischen und sauren Charakter, Salze mit Säuren konnten aber nicht isolirt werden, wegen der grossen Löslichkeit derselben. Die ätherischen Lösungen der Ester geben dagegen mit Chlorwasserstoff Niederschläge.

Das salzsaure Salz des Tolumethylmiazincarbonensäure-äthylesters, $C_{10}H_9N_2COOC_2H_5 \cdot HCl$, scheidet sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Aethylesters als ein voluminöser, weisser Niederschlag aus. Nach dem Trocknen über Aetzkali wurde bei der Chlorbestimmung 1 pCt. zu wenig gefunden.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}N_2O_2Cl$.

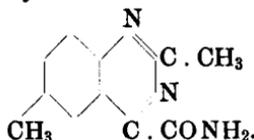
Procente: Cl 13.32.

Gef. » » 12.16.

Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid einen rothgelben, mit Pikrinsäure einen gelben, pulverigen Niederschlag.

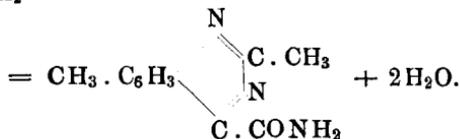
Beim Erhitzen der Ester der Miazincarbonensäure mit alkoholischem Ammoniak bekommt man das Säureamid:

p-Tolu- β -methylmiazin- α -carbonsäureamid,



Grössere Mengen dieses Säureamids wurden indessen direct synthetisch gewonnen.

Wie nämlich Panaotovic¹⁾ gefunden hat, vereinigt sich Acetyl-*p*-methylisatin mit alkoholischem Ammoniak unter Bildung von Acetyl-*p*-methylisatinamid. Letzteres reagirt mit alkoholischem Ammoniak beim Erhitzen analog der Acetylmethylisatinsäure nach der Gleichung:



Das Säureamid von Panaotovic erhält man am zweckmässigsten aus einer Benzollösung des Acetyl-*p*-methylisatins auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak; schon nach einigen Minuten scheidet sich das Amid in kleinen, farblosen Nadelchen aus. Aus Alkohol krystallisirt es in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 141°.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 33, 72.

5 g dieses Amids wurden mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak 2 Stunden unter Verschluss auf 120—130° erhitzt. Nach dem Erkalten befanden sich in der rothgefärbten Lösung lange, farblose Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein erhalten wurden. Schmelzpunkt 212°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N_3O$.

Procente: C 65.67, H 5.47.

Gef. » » 65.43, » 5.42.

Dasselbe Miazincarbonsäureamid wurde nach zweistündigem Erhitzen des Miazincarbonsäureäthylesters mit alkoholischem Ammoniak auf 140° gewonnen. Nach dem Umkrystallisiren des Reactionproductes aus Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt 210—211°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N_3O$.

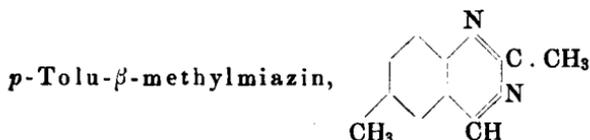
Procente: N 20.89.

Gef. » » 20.36, 20.67.

Das *p*-Tolu- β -methylmiazin- α -carbonsäureamid löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol; in Wasser und Aether spärlich löslich und schwer löslich in heissem Benzol. Von Chloroform und Aceton wird es leicht aufgenommen.

Ein Versuch, aus dem Miazincarbonsäureamid durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd das entsprechende Nitril darzustellen, führte nicht zu dem gewünschten Ziele.

Aus der Miazincarbonsäure entsteht beim Erhitzen das



Die *p*-Tolu- β -methylmiazin- α -carbonsäure zersetzt sich beim Erhitzen bis zum Schmelzen, wie schon erwähnt, unter Abgabe von Kohlendioxyd und Bildung von Miazin. Auch das Ammoniumsalz dieser Säure liefert bei der trocknen Destillation mit Calciumoxyd dasselbe Miazin.

Die beste Ausbeute erhält man aus der Säure selbst; sie wurde in einem Fractionskölbchen ganz gelinde erwärmt, wobei sie unter Entwicklung von viel Kohlendioxyd zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit zusammenschmolz. Beim stärkeren Erhitzen destillirte bei 255° (726 mm Barometerstand) ein hellgelbes, miazinartig riechendes Oel über, das in der Vorlage sofort zu einem citronengelben Kuchen erstarrte. Der Destillationsrückstand war sehr gering.

Aus Lignoïn krystallisirte das Miazin in hellgelben, grossen Blättchen vom Schmelzpunkt 79°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$.

Procente: C 75.95, H 6.33, N 17.72.

Gef. » » 75.83, » 6.23, » 17.56.

Das *p*-Tolu- β -methylmiazin ist nur wenig löslich in Wasser, sehr leicht dagegen in anderen Lösungsmitteln.

Es wurde noch durch folgende Salze charakterisirt.

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

Das Miazin wurde in wenig concentrirter Salzsäure gelöst und mehrere Tage im Exsiccator über Aetznatron stehen gelassen. Es setzte sich allmählich ein gelbweisser, pulveriger Niederschlag ab, der getrocknet und ohne weitere Reinigung analysirt wurde.

Analyse: Ber. für obige Formel.

Procente: Cl 18.25.

Gef. » » 18.00.

Das Salz zersetzt sich bei ungefähr 180° . Es ist leicht löslich schon in kaltem Wasser, schwer in kaltem, ausgiebig in heissem Alkohol; unlöslich in Aether oder Benzol.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes fällt das Platindoppelsalz sofort in mikroskopisch kleinen, gelben Kryställchen aus, die aus Alkohol in orangegelben, concentrisch gruppirten Nadelchen krystallisiren.

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

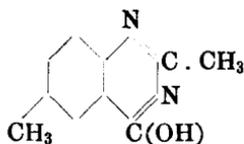
Aus vermischten alkoholischen Lösungen des Miazins und Pikrinsäure krystallisiren nach längerem Stehen goldgelbe, concentrisch gruppirte Nadeln. Schmelzpunkt 145° .

Analyse: Ber. für obige Formel.

Procente: N 18.08.

Gef. » » 18.61.

p-Tolu- β -methyl- α -oxymiazin,



Den von v. Niementowski¹⁾ aus *o*-Amido-*p*-toluylamid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnenen Körper kann man auch aus dem *p*-Tolu- β -methylmiazin durch Oxydation mit Chromsäure erhalten.

0.5 g Miazin wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 0.6 g Chromsäureanhydrid (auf 1 Mol. des Miazins $1\frac{2}{3}$ Mol. Chromsäure) zugesetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Flüssigkeit sehr bald dunkelgrün; nach dem Erkalten setzte sich ein hellgelbes Pulver ab, wahrscheinlich das Chromat des Oxymiazins. Aus dem Filtrat dieses Productes schied sich auf Zusatz von Natronlauge das Oxymiazin als weisser, voluminöser, aus seidglänzenden Nadel-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 40, 13.

chen bestehender Niederschlag ab. Das gelbe Pulver in warmem Wasser gelöst, gab beim Versetzen der Lösung mit Natronlauge dieselben Nadelchen, vom gleichen Schmelzpunkt.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Oxymiazin in seideglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln.

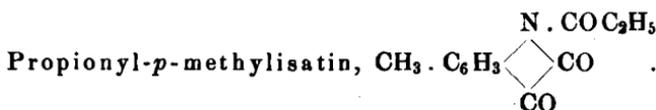
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$.

Procente: N 16.09.

Gef. » » 16.41.

Ausser der *p*-Tolu- β -methylmiazincarbonensäure und den sich ableitenden Verbindungen wurden in analoger Weise die correspondirende *p*-Tolu- β -äthylmiazincarbonensäure und die *p*-Tolu- β -phenylmiazincarbonensäure nebst Derivaten untersucht.

Zunächst über das



Wird *p*-Methylisatin mit dem doppelten Gewicht Propionsäureanhydrid bis zum schwachen Kochen der sich dunkelroth färbenden Lösung im Oelbade erhitzt, so ist nach etwa einer Stunde die Acidylirung vollendet. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher nach dem Absaugen von Benzol umgelöst wurde. Goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 143° .

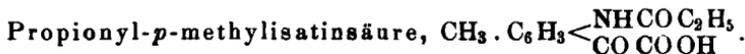
Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NO_3$.

Procente: C 66.35, H 5.07.

Gef. » » 66.08, » 5.26.

Das Propionyl-*p*-methylisatin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol.

Die entsprechende Isatinsäure ist daraus unschwer zu gewinnen.



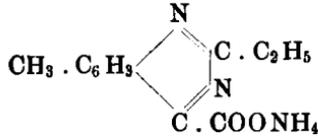
Löst man das Propionylmethylisatin in verdünnter Natronlauge und setzt dann zu der gelben Lösung unter Eiskühlung verdünnte Schwefelsäure, so fällt die Isatinsäure als weissgelbes Pulver aus. Umkrystallisirt aus Alkohol bildet sie kleine farblose Prismen vom Schmp. 161 — 162° .

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}NO_4$.

Procente: C 61.27, H 5.33.

Gef. » » 60.81, » 5.35.

Die Säure ist spärlich löslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol oder Benzol löslich.

Ammoniumsalz der *p*-Tolu- β -äthylmiazincarbonensäure.

Analog wie das Ammoniumsalz der Tolumethylmiazincarbonensäure wurde auch das Salz der Aethylmiazincarbonensäure gewonnen. Die Propionylmethylisatinsäure wurde zwei Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten resultirte eine röthliche Flüssigkeit, in welcher sich nach und nach farblose, lange, concentrisch gruppirte Nadeln ausschieden. Schmp. 146°.

Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz gab stets zu wenig Stickstoff; dagegen war das Analysenergebniss der nicht umgelösten Krystalle das folgende:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: N 18.02.

Gef. » » 18.05.

Das Ammoniumsalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Mit Metallsalzen giebt es verschiedenartig gefärbte Niederschläge.



Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes scheidet auf Zusatz von so viel verdünnter Salzsäure, bis Congopapier sich schwach bläut, sofort ein weisses Pulver aus, das mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet bei 154° unter Kohlendioxydabgabe schmilzt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$.

Proc.: C 66.66, H 5.55.

Gef. » » 66.95, » 5.62.

Diese Miazincarbonensäure enthält kein Krystallwasser. Sie löst sich spärlich in kaltem, leichter in heissem Wasser; schwer in kaltem, leicht in warmem Alkohol und ist nur wenig löslich in Aether oder Benzol, leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalien.

Von den Salzen dieser Säure wurde näher untersucht das

Silbersalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{COO Ag}$.

Auf Zusatz von Silbernitratlösung zu der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes der Aethylmiazincarbonensäure fällt sofort ein dicker, gelber, gallertartiger Niederschlag aus, der ausgewaschen und getrocknet ein fast weisses Pulver bildet. Dasselbe wurde in Wasser, welches mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt war, gelöst und im Exsiccator über Schwefelsäure einige Tage stehen gelassen.

Es schied sich aber nur eine unansehnliche Kruste auf der Oberfläche ab. Es wurde deshalb wieder in Lösung gebracht und das Ammoniak auf dem Wasserbade vertrieben, wobei grauweiße Blättchen ausfielen.

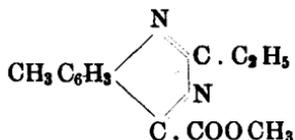
Analyse: Ber. für obige Formel.

Procente: Ag 33.43.

Gef. » » 33.22.

Mit Jodalkylen behandelt giebt es die Ester der Säure.

p-Tolu- β -äthylmiazin- α -carbonsäuremethylester,



Das Silbersalz wurde mit überschüssigem Jodmethyl 2 Stunden am Rückflusskühler erwärmt und dann mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein dickes, hellbraunes Oel, welches in einer Kältemischung langsam zu einer schwach gelb gefärbten, käsigem Masse erstarrte. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er nach längerem Stehen in einer Kältemischung in zu Kugeln vereinigten Nadelchen. Schmp. 30°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 67.82, H 6.08.

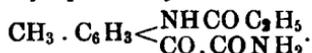
Gef. » » 68.11, » 5.60.

Der Methylester ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in anderen Lösungsmitteln.

Auf die gleiche Weise wie der Methylester wurde auch der Aethylester dargestellt. Hellgelbes Oel, das im Vacuum unzersetzt siedet. Wegen Mangel an Substanz konnte die Verbindung nicht genügend gereinigt werden.

Von weiteren Derivaten der *p*-Tolu- β -äthylmiazincarbonsäure wurde auch das Amid gewonnen und zwar nicht aus dem Ester mit Ammoniak, sondern aus dem entsprechenden Isatinsäureamid.

Propionyl-*p*-methylisatinsäureamid,



Diese Verbindung wurde analog wie das Acetylmethylisatinsäureamid dargestellt. Propionylmethylisatin wurde in Benzol gelöst und mit alkoholischem Ammoniak zusammengebracht. Nach einigen Minuten schieden sich voluminöse, weiße Nadelchen ab, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 186° schmolzen.

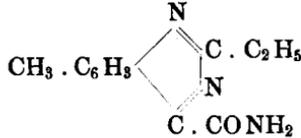
Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: N 11.96.

Gef. » » 11.86.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak giebt das Isatinsäureamid das

p-Tolu- β -äthylmiazincarbonsäureamid,



Nach 2stündigem Erhitzen auf 120° krystallisirten aus der hellrothen Lösung lange, farblose Nadeln aus. Nach einmaligem Umlösen aus Alkohol schmolzen sie glatt bei 168°.

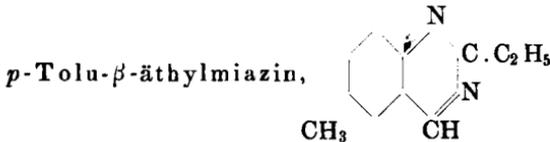
Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$.

Procente: C 66.97, H 6.04.

Gef. » » 67.31, » 6.06.

Dieses Säureamid ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser; es ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether oder Benzol.

Wie schon bei der Angabe des Schmelzpunktes der Toluäthylmiazincarbonsäure bemerkt wurde, zersetzt sich diese Säure beim Schmelzen unter Kohlendioxydentwicklung. Das resultirende Product ist das



p-Tolu- β -äthylmiazin,

Dieses Miazin bildet sich gleichfalls bei der trockenen Destillation des Ammoniumsalses der Äthylmiazincarbonsäure; nur ist die Ausbeute an Miazin aus der Säure eine bessere. Es siedet constant bei 265–266° (730 mm Barometerstand) und krystallisirt in der Vorlage in gelben, büschelig gruppirten Nadeln. Aus Ligroïn umgelöst, schmilzt es bei 38°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$.

Procente: C 76.74, H 6.97, N 16.27.

Gef. » » 77.12, » 6.72, » 16.26.

Das Miazin ist reichlich löslich in Wasser, leicht in den übrigen Lösungsmitteln.

Platindoppelsalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$.

Erhalten durch Zufügen von Platinchloridlösung zu der salzsauren Lösung des Miazins. Es fällt sofort als dicker Niederschlag aus, der sich aus Alkohol als graugelbes Pulver absetzt.

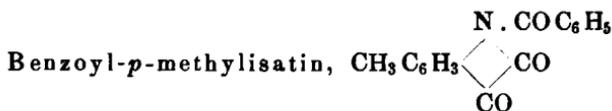
Analyse: Ber. für die obige Formel.

Procente: Pt 25.86.

Gef. » » 26.16.

Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kochendem Wasser.

Benzoësäureanhydrid reagirt mit *p*-Methylisatin analog wie Essigsäure- oder Propionsäureanhydrid unter Entstehung des



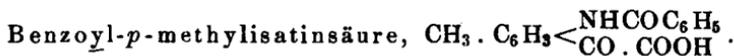
p-Methylisatin wurde mit dem dreifachen Gewicht Benzoësäureanhydrid 3—4 Stunden im Oelbade bis auf 160° erhitzt. Das Gemisch schmolz zu einer dunkelbraunen Masse zusammen, an welcher man keine weitere Veränderung wahrnehmen konnte. Nach dem Erkalten resultirte ein brauner Krystallkuchen, der wiederholt mit Benzol ausgekocht wurde. Es löste sich zunächst das im Ueberschuss vorhanden gewesene Säureanhydrid und die entstandene Benzoësäure, dann das noch zum Theil unverändert gebliebene Methylisatin; die am schwersten lösliche Benzoylverbindung konnte nur aus den letzten Benzolauszügen rein erhalten werden. Sie krystallisirt daraus in gelbgrünen, seideglänzenden Nadeln. Aus den ersten Benzolauszügen krystallisirten orangegefärbte Blättchen, die abermals mit Benzoësäureanhydrid erhitzt wurden. Das Reactionsproduct gab bei der fractionirten Krystallisation aus Benzol eine weitere Partie der reinen Benzoylverbindung. Gelbgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 193°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_3$.

Procente: C 72.45, H 4.15.

Gef. » » 72.06, » 4.62.

Die Benzoylverbindung ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, ausgiebig in heissem Aether oder Benzol löslich.



Das Benzoylmethylisatin wurde behufs Ueberführung in das Isatinsäurederivat in Natronlauge gelöst; Lösung fand aber im Gegensatze zu den Acetyl- und Propionylverbindungen erst beim Erwärmen statt. Die klare, gelbe Flüssigkeit gab auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure einen voluminösen Niederschlag, der getrocknet den Schmelzpunkt 183° zeigte.

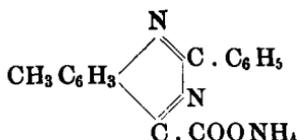
Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_4$.

Procente: C 67.84, H 4.59.

Gef. » » 67.61, » 5.00.

Die Benzoylisatinsäure ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem und ausgiebig in heissem Alkohol löslich.

Mit alkoholischem Ammoniak giebt sie das

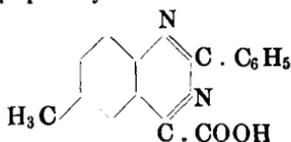
Ammoniumsalz der *p*-Tolu- β -phenylmiazincarbonsäure,

Erhalten durch dreistündiges Erhitzen der Benzoylmethylisatin-säure mit alkoholischem Ammoniak auf 100—110°. Die gelbe Lösung scheidet beim Erkalten weisse, seideglänzende, concentrisch gruppirte Nadeln aus, die nach nochmaligem Umlösen aus Alkohol bei 161° schmolzen. Das Ammoniumsalz scheint beim Trocknen Ammoniak abzuspalten, denn es löst sich nie ganz in kochendem Wasser auf, wohl aber auf Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak und wiederholte Stickstoffbestimmungen gaben wenig befriedigende Resultate.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}N_3O_2$.

Procente: N 14.94,
Gef. » » 13.60, 13.88.

Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit verschiedenen Metallsalzen schwer lösliche Niederschläge.

p-Tolu- β -phenylmiazincarbonsäure,

Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu einer wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes fällt ein weisses Pulver aus, das nach dem Trocknen bei 155° schmilzt. Das Gewicht der Säure bleibt beim Erhitzen bis auf 120° constant.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_2O_2$.

Procente: C 72.72, H 4.54.
Gef. » » 72.36, » 4.59.

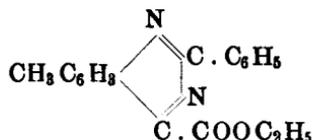
Die Phenylmiazincarbonsäure ist so zu sagen unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, Aether oder Benzol. Ferner ist sie schwer löslich in verdünnten Mineralsäuren, wird dagegen von Alkalien leicht aufgenommen.

Silbersalz, $C_{15}H_{11}N_2COO Ag$.

Eine wässrige Lösung des Ammoniumsalzes scheidet auf Zusatz von Silbernitratlösung einen dicken, gelben Niederschlag aus. Derselbe wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und das Ammoniak auf dem Wasserbade vertrieben, wobei das Salz pulvrig ausfiel.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}N_2O_2 Ag$.

Procente: Ag 29.57.
Gef. » » 29.11.

p-Tolu- β -phenylmiazincarbonsäureäthylester,

Erhalten durch einstündiges Kochen des Silbersalzes mit Jodäthyl am Rückflusskühler. Nach dem Extrahiren mit Aether und Verdunsten desselben hinterblieben quer durcheinander verwachsene Prismen, welche aus Alkohol umgelöst wurden. Schmelzpunkt 121°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 73.97, H 5.47.

Gef. » » 73.62, » 5.42.

Der Aethylester ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether.

Benzoyl-*p*-methylisatinsäureamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{NHCOC}_6 \text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CONH}_2 \end{array} \right.$

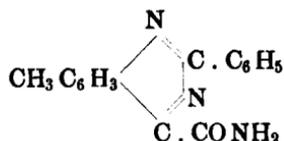
Aus einer Benzollösung des Benzoyl-*p*-methylisatins scheiden sich auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak schwach grün gefärbte Nadeln aus; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolzen sie bei 219°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: N 9.92.

Gef. » » 9.75.

Das Amid ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, reichlich in heissem Alkohol oder Benzol löslich.

p-Tolu- β -phenylmiazincarbonsäureamid,

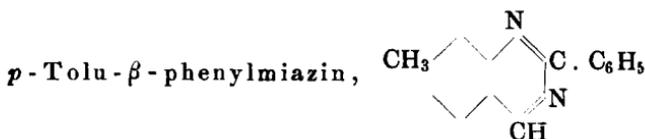
Obiges Isatinsäureamid wurde mit alkoholischem Ammoniak drei Stunden lang auf 150° unter Verschluss erhitzt; die hellrothe Lösung schied beim Erkalten centrisch gruppirte Nadelchen aus, die aus Alkohol umgelöst wurden. Schmp. 256°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$.

Procente: C 73.00, H 4.94.

Gef. » » 73.16, » 5.25.

Unlöslich in Wasser, sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Alkohol löslich.



Die Toluphenylmiazincarbonsäure zersetzt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung; nach vollendeter Zersetzung siedet oberhalb 360° das sofort wieder erstarrende, gelbgefärbte Miazin, das aus Alkohol in kleinen, strohgelben Blättchen krystallisirt. Schmp. 133°.

Analyse: Ber. für C₁₅H₁₂N₂.

Procente: C 81.81, H 5.45, Br 12.72.

Gef. » » 81.83, » 5.30, » 12.76.

Das Toluphenylmiazin ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin, ausgiebig in heissem Alkohol; leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Bei der Oxydation des Phenylmiazins mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung erhält man das Oxymiazin als gelbes Pulver, das sich sehr schwer in Alkohol und Benzol löst.

Das Toluphenylmiazin ist vollständig geruchlos.

I. Universitätslaboratorium, Zürich.

153. Franz Feist: Ueber Diketoexamethylen aus Bernsteinsäure.

[Vorgetragen in der Chemischen Gesellschaft in Zürich am 25. Februar 1895.]
(Eingegangen am 11. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Die Ueberführung vieler zweibasischer Säuren durch trockne Destillation ihrer Kalksalze in ringförmige Ketone — z. B. der Adipinsäure in Ketopentamethylen ¹⁾, der Pimelinsäure in Keto-R-hexen ²⁾, der Korksäure in Suberon ³⁾ u. a. m. ⁴⁾ — lassen diesen Process als eine allgemeine Reaction erscheinen. Es lag deshalb nahe, zu unter-

¹⁾ W. Wislicenus, Tagebl. der Naturf.-Versamml. 1889, 227.

²⁾ Baeyer, diese Berichte 26, 231.

³⁾ Boussingault, Ann. d. Chem. 19, 308; Tilley, Ann. d. Chem. 39, 166; Dale und Schorlemmer, diese Berichte 7, 806.

⁴⁾ Semmler, diese Berichte 25, 3517; Zelinsky, diese Berichte 24, 4001; Auwers, diese Berichte 26, 367; Schad, diese Berichte 26, 224; Looft, diese Berichte 27, 1541; Ann. d. Chem. 275, 373; Kipping, diese Berichte 27, Ref. 594; Semmler, diese Berichte 25, 3350.