

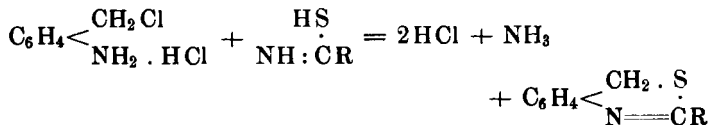
Mit der Darstellung und Untersuchung geschwefelter Verbindungen aus dem *p*- und *m*-Nitrobenzylchlorid resp. -rhodanid sind die Herren E. Falk und E. Lutter im hiesigen Laboratorium beschäftigt. Herr Falk hat den Schmelzpunkt des *p*-Diamidobenzylsulfids bei 101—103° gefunden, also nahezu übereinstimmend mit demjenigen (105°), welchen die Herren Dimroth und Thiele (diese Berichte 28, 914) angeben.

212. S. Gabriel und Theodor Posner: Zur Kenntniss der halogenisirten Amine. II.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

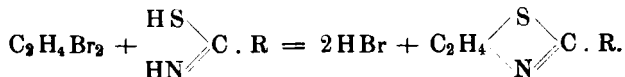
(Eingegangen am 29. April; vorgetragen von Hrn. S. Gabriel.)

In der ersten Mittheilung, welche wir letzthin ¹⁾ unter obigem Titel veröffentlicht haben, ist unter Anderem gezeigt worden, dass sich *o*-Amidobenzylchlorid-Chlorhydrat mit Thiamiden leicht nach folgender Gleichung:

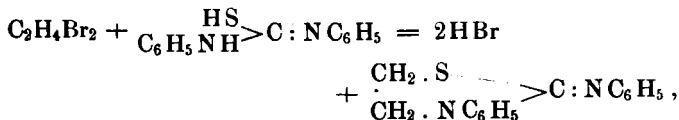


unter Austritt von Salzsäure und Ammoniak zu μ -substituirten Phenpenthiazolen umsetzt.

Diese Reaction erinnert an die von Gabriel und Heymann ²⁾ beobachtete Bildung von μ -substituirten Thiazolinen aus Aethylenbromid und Thiamiden:



Da nun auch Thioharnstoffe auf Aethylenbromid nach Will's ³⁾ Untersuchungen in ähnlicher Weise reagiren, z. B. im Sinne der Gleichung



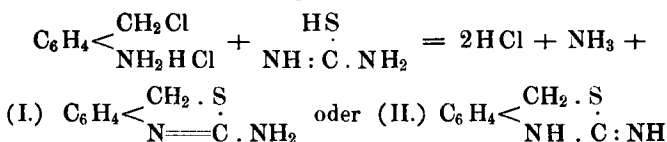
so sahen wir uns veranlasst, das Verhalten von Thioharnstoffen gegen *o*-Amidobenzylchlorid zu studiren. Wir haben die Versuche zunächst

¹⁾ Diese Berichte 27, 3509.

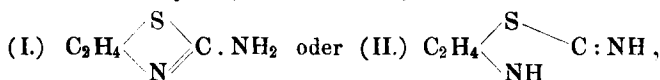
²⁾ Diese Berichte 23, 157.

³⁾ Diese Berichte 15, 343.

mit dem Thioharnstoff selber ausgeführt, welcher sich, wenn unsere Voraussetzung zutrif, nach folgender Gleichung umsetzen sollte:



Die erwartete Verbindung $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$, welche anscheinend noch unbekannt war, und für welche Paal und Vanvolxem¹⁾ die Bezeichnung Imidocumothiazon vorgeschlagen haben, wollen wir im Folgenden *o*-Benzylen- ψ -thioharnstoff nennen und zwar im Anschluss an den Aethylen- ψ -thioharnstoff²⁾



da für beide Verbindungen noch nicht entschieden ist, ob sie als Imidoverbindungen (II.) oder als Amidoderivate (I.) aufzufassen sind.

1. *o*-Amidobenzylchlorid-chlorhydrat und Schwefelharnstoff

werden im Gewichtsverhältniss 1:2 innig mit einander verrieben und in einem Kolben 15 Minuten lang auf 140—150° erhalten, wobei reichlich Ammoniak entweicht und ein zäher Syrup entsteht. Man erwärmt ihn nach dem Erkalten mit verdünnter Kalilauge auf dem Wasserbade und giesst die entstandene Lösung von den abgetrennten, zusammengeballten, halbfesten Massen ab. Diese werden abgewaschen und in 20procentiger Salzsäure unter Erwärmen gelöst; die saure Lösung versetzt man so lange mit Wasser, als dadurch noch zähe Schmierer ausfallen, die sich beim Schütteln zu Klumpen vereinigen. Die davon abgegossene Lösung wird mit Alkali übersättigt und die weisse Emulsion mit Aether ausgeschüttelt, welcher sie bei Anwendung einer nicht zu kleinen Menge völlig aufnimmt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt eine farblose krystallinische Kruste (5 g aus 10 g Amidobenzylchlorid - Chlorhydrat) zurück, welche man durch Umkrystallisiren aus Essigester und dann aus Chloroform in glänzenden, weissen, rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 136—137° erhält. Die Substanz löst sich schwer in siedendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten in flachen Nadeln wieder aus. Den Analysen zufolge besitzt sie die erwartete Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$.

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

Procente: C 58.5, H 4.9, S 19.5, N 17.1.
Gef. » » 58.5, » 5.1, » 19.5, » 17.2.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2420.

²⁾ Diese Berichte 22, 1142.

Der Körper löst sich leicht in Säuren und liefert ein eigelbes, krystallinisches Platinsalz, $(C_8H_8N_2S)_2H_2PtCl_6$

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4S_2PtCl_6$.

Procente: Pt 26.3.

Gef. » » 26.4,

welches bei $221-223^0$ unter plötzlicher Zersetzung schmilzt.

Das Pikrat, $C_8H_8N_2S \cdot C_6H_3N_3O_7$

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_5SO_7$.

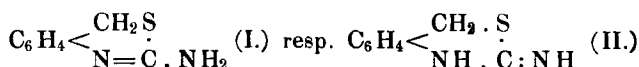
Procente: N 17.8.

Gef. » » 17.9,

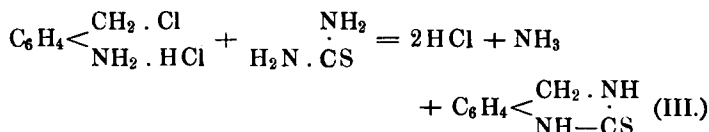
bildet schwer lösliche, gelbe Nadeln und schmilzt bei 236^0 unter Schwärzung und Schäumen.

Die Bildungsgleichung des Schwefelkörpers

$CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl + CSN_2H_4 = 2HCl + NH_3 + C_8H_8N_2S$
lässt begreiflicherweise nicht ersehen, ob der erwartete *o*-Benzylen- ψ -thioharnstoff



vorlag, oder ob die Reaction im Sinne der Zeichen



zu einer Verbindung geführt hatte, welche Söderbaum und Widman¹⁾ Phendihydrothiomiazin nennen. Die genannten Forscher konnten diese Verbindung selber zwar nicht erhalten, beschrieben aber eine Anzahl von den Derivaten derselben, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot NX \\ NH \cdot CS \end{array} \right.$, die jedoch nach den Untersuchungen von Paal und Vanvolxem²⁾ die Constitution $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot S \\ NH-C : NX \end{array} \right.$ resp. $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH \cdot S \\ N=C \cdot NHX \end{array} \right.$ besitzen und daher substituirte Imidocumothiazone genannt worden sind.

Die Frage, ob der Körper $C_8H_8N_2S$ *o*-Benzylen- ψ -thioharnstoff (= Imidothiocumazon) (I resp. II.) oder ob er Phendihydrothiomiazin (III.) ist, lief darauf hinaus, zu entscheiden, ob der Schwefel als Ringglied an der Methylengruppe haftet oder ausserhalb des Ringes steht: Aufschluss durfte man von einer Oxydation erwarten, die im ersten Fall event. eine Sulfosäure liefern, im andern Fall leicht zur Abspaltung des Schwefels als Schwefelsäure führen sollte.

Versuche nach dieser Richtung sind dann auch angestellt worden, sollen aber erst weiter unten beschrieben werden; zunächst mögen

¹⁾ Diese Berichte 22, 2938.

²⁾ Diese Berichte 27, 2420.

einige Beobachtungen Erwähnung finden, durch die erwiesen wird, dass in dem Körper $C_8H_8N_2S$ der Schwefel am Methylen haftet, dass also *o*-Benzylen- ψ -thioharnstoff vorliegt.

2. Reduction des *o*-Nitrobenzylrhodanids.

Die Reduction des genannten Nitrokörpers ist vor einigen Jahren von Cassirer¹⁾ beschrieben worden, der dabei eine Substanz von der Formel $C_8H_8N_2S$ erhalten hat; er nennt sie ω -Rhodan-*o*-toluidin, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$ in der Voraussetzung, dass die Nitrogruppe des Ausgangsmaterials in üblicher Weise zur Amidogruppe reducirt worden ist.

Wie man sieht, erscheint die Base Cassirer's als Isomeres der von uns bereiteten Substanz $C_8H_8N_2S$.

Da uns nach der vorliegenden Beschreibung die grosse Aehnlichkeit beider Körper auffiel, haben wir uns zum directen Vergleich das sogen. ω -Rhodan-*o*-toluidin aus Nitrobenzylrhodanid dargestellt, wobei wir die ursprünglich gegebene Vorschrift wie folgt veränderten:

20 g *o*-Nitrobenzylrhodanid und 70 g krystallisirtes Zinnchlorür werden in einem Kolben mit 200 ccm starker Salzsäure ($d = 1.19$) durchgeschüttelt; nach kurzer Zeit tritt unter freiwilliger Erwärmung entweder nur vorübergehend Lösung ein, oder es scheidet sich, noch ehe die ursprüngliche Substanz ganz verschwunden, bereits eine neue Verbindung als farbloses Krystallmehl ab. Man saugt dies nach mehrstündigem Stehenlassen ab und löst es in ca. 50 ccm etwa 15 procentiger Salzsäure unter Kochen auf; die Lösung lässt man langsam erkalten, wonach sich derbe Krystalle eines Zinnsalzes (ca. 12 g) abscheiden. Die wässrige Lösung desselben giebt beim Uebersättigen mit Kalilauge bis zur Wiederauflösung des Zinnoxids eine farblose, bald krystallinisch erstarrende Fällung (ca. 5 g), welche nach dem Umkrystallisiren die von Cassirer angegebenen Eigenschaften zeigt: ein genauer Vergleich des Körpers mit den von uns aus *o*-Amidobenzylchlorid-Chlorhydrat bereiteten ergab völlige Identität der Basen und ihrer Salze: dass Cassirer die Schmelzpunkte des Chloroplatinats ($215 - 217^\circ$) und Pikrates (223°) etwas niedriger gefunden hat, als wir, ist leicht verständlich, wenn man erwägt, dass diese Salze beim Schmelzen zerfallen und dass mithin ihr Schmelzpunkt von der Schnelligkeit der Erhitzung abhängen wird; in der That zeigten zwei Proben des Platinsalzes, welche aus Basen verschiedener Herkunft bereitet waren, im gleichen Bade erhitzt, übereinstimmend den Schmp. $222 - 223^\circ$ unter Aufschäumen.

Die Identität der beiden auf verschiedenen Wegen bereiteten Basen ergibt sich ferner mit Sicherheit aus ihrem Verhalten bei der

¹⁾ Diese Berichte 25, 3030.

Oxydation: sie liefern beide dasselbe weiter unten beschriebene Product.

Da nun die Cassirer'sche Base aus *o*-Nitrobenzylrhodanid mit dem von aus *o*-Amidobenzylchlorid und Thioharnstoff erhaltenen Körper identisch ist, kann sie nicht ω -Rhodantoluidin sein; letzterer Name ist daher zu streichen und durch *o*-Benzylen- ψ -thioharnstoff zu ersetzen.

Für diese neue Auffassung spricht ferner das Verhalten des *o*-Benzylen- ψ -thioharnstoffs gegen Anilin.

Kocht man ein Gemisch beider Substanzen im Gewichtsverhältniss 1:3 etwa 1½ Std. am Rückflusskühler, so entweicht allmählich Ammoniak; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallpulver, welches man absaugt und aus siedendem Aceton in flachen Nadeln vom Schmp. 197 bis 197.5° erhält, deren Analyse ergab:

Analyse: Ber. für C₁₄H₁₂N₂S.

Procente: S 13.3.

Gef. » » 13.6.

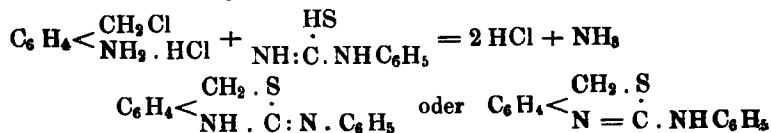
Auf diese Formel deutet auch die Analyse des in gelben Nadeln anschliessenden Goldsalzes C₁₄H₁₂N₂S.HAuCl₄ (Ber. 33.9, Gef. 34.3 pCt. Au), welcher bei 196—197° unter Zerfall schmilzt; das Platinsalz stellt ein undeutlich krystallinisches Pulver dar und schmilzt bei 221° unter Zerfall.

Im Hinblick auf die angegebenen Eigenschaften der mittels Anilin erhaltlichen Base C₁₄H₁₂N₂S und ihrer Salze ist sie identisch mit dem Benzophenyldihydrothiomiazin C₆H₄ < $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} - \text{CS} \end{matrix}$ von Söderbaum und Widman, für welches Paal und Vanvolxem (l. c.) jedoch die Constitution C₆H₄ < $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \text{NH} \cdot \dot{\text{C}} : \text{NC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ (oder C₆H₄ < $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \text{N} = \dot{\text{C}} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$) nachgewiesen haben.

Die oben beschriebene Bildung dieses

Phenyl-*o*-benzylen- ψ -thioharnstoffs (Phenylimido-cumothiazons) erfolgt einfach in der Weise, dass aus dem *o*-Benzylen- ψ -thioharnstoff beim Kochen mit Anilin die Amido- resp. Imidogruppe durch C₆H₅NH resp. C₆H₅N ersetzt wird.

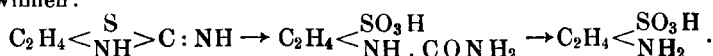
Dieselbe Verbindung vom Schmp. 197° lässt sich übrigens, wie man voraussehen konnte, auch aus *o*-Amidobenzylchlorid-Chlorhydrat und Phenylthioharnstoff gemäss der Gleichung



bereiten. Die Aufarbeitung der bei 146—150° erzielten Schmelze der beiden Componenten vollzieht sich in derselben Weise, wie weiter oben bei der unter Anwendung von Thioharnstoff erzielten Schmelze beschrieben worden ist. Die Ausbeute ist nur gering.

2. Oxydation des *o*-Benzylen- ψ -thioharnstoffs.

Wie früher¹⁾ gezeigt worden ist, lässt sich Aethylen- ψ -thioharnstoff mittels Brom sehr leicht zur Taurocarbaminsäure oxydiren und aus letzterer durch Spaltung mit Baryt Amidoäthylsulfosäure (Taurin) gewinnen:



Man sollte demnach erwarten, auf analogem Wege aus dem Benzylen- ψ -thioharnstoff zur *o*-Amidobenzylsulfosäure $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ zu gelangen. Der Versuch ergab jedoch, dass bei der Einwirkung von Brom (ebenso Chlor) auf den Benzylen- ψ -thioharnstoff stets halogenhaltige Producte entstehen, und diese nur schwierig in krystallisirte Form übergeführt werden können. Wir haben deshalb die Oxydation mit Bariumpermanganat und zwar wie folgt vorgenommen:

4.8 g Benzylen- ψ -thioharnstoff werden in 1.5 L siedenden Wassers gelöst und in die durch eine Turbine bewegte heisse Flüssigkeit langsam eine heisse Lösung von 11.4 g Bariumpermanganat getropft, welche sich sofort entfärbt. Das von dem Manganniederschlage abgeseigene, gelbliche Filtrat wird über freiem Feuer auf etwa 150 ccm eingeengt, dann erkalten gelassen und die geringen harzigen Abscheidungen durch Schütteln zusammengeballt und durch Filtriren entfernt. Die klare Lösung dampft man nun auf dem Wasserbade auf etwa 50 ccm ein, worauf sie beim Erkalten zu einem Brei einer aus feinen krystallinischen Körnern bestehenden Bariumverbindung geseht, welche man abfiltrirt und mit Alkohol so lange auswäscht, bis er nicht mehr gelbgefärbt abläuft und die Substanz rein weiss auf dem Filter verbleibt. Ein kleiner Theil der letzteren wurde für die Analyse (s. unten) nochmals aus einer geringen Menge heissen Wassers umkrystallisirt und in feinen, kuglig angeordneten Nadelchen erhalten.

Die Hauptmenge des Bariumsalzes wurde zur Ueberführung in das Silbersalz in siedendem Wasser gelöst und mit heisser, verdünnter Silberlösung zunächst nur so lange versetzt, als die entstehende, farblose Fällung beim Kochen sich schwärzte; alsdann wurde filtrirt und überschüssige Silberlösung hinzugegeben, wobei sich ein Silbersalz als farbloser, mikrokrystallinischer, schwerer Niederschlag (ca. 1 g) abschied.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{S Ag}$.

Procente:	C 30.3,	H 1.6,	N 8.8,	S 10.1,	Ag 34.1.
Gef. »	» 30.4, 30.2,	» 1.9, 1.7,	» 8.6,	» 9.7,	» 33.2.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte 22, 1142.

Die der Silberverbindung zu Grunde liegende Säure muss also die Formel $C_8H_6N_2SO_3$ besitzen und sich gemäss der folgenden Gleichung gebildet haben:



Dem Bariumsalz durfte man demnach die Formel $C_8H_5N_2SO_3Ba$ zuschreiben, die denn auch durch die Analyse des wie oben erwähnt gereinigten und bei 100° getrockneten Salzes ihre Bestätigung fand:

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_2SO_3Ba$.

Procente: Ba 24.7.

Gef. » » 25.0.

Die den beiden Salzen zu Grunde liegende saure Verbindung hat sich bis jetzt nicht in freiem Zustande gewinnen lassen, da bei dem Versuch, sie abzuschneiden, ein weiterer Zerfall eintritt.

Wird nämlich das Silbersalz (2 g) mit Salzsäure (10 ccm von $d = 1.07$) übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt, so färbt sich die über dem Chlorsilber stehende Flüssigkeit tiefgelb, und entwickelt sich unter Aufschäumen reichlich Schwefligsäure. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten citronengelbe, flache, glasglänzende Prismen ab; diese röthen sich bei 231° , bräunen sich und sintern bei 245° und sind bei 300° noch nicht geschmolzen. Der Analyse zufolge liegt ein Chlorhydrat, $C_8H_6N_2O \cdot HCl + H_2O$, vor.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_2OCl$.

Procente: C 47.9, H 4.5, N 14.0, Cl 17.7.

Gef. » » 47.7, » 4.7, » 14.3, » 18.3.

$1 H_2O$ (bei 100° ausgetrieben) ber.: 9.0, gef.: 9.3 pCt.¹⁾

Giebt man zu einer Lösung des Chlorhydrats in verdünnter Salzsäure Platinchlorid, so fällt in bernsteingelben, derben, würfelförmlichen Krystallen das Chloroplatinat

Analyse: Ber. für $(C_8H_6N_2O)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 27.7.

Gef. » » 27.3.

aus, welches noch nicht bei 300° schmilzt.

Die im Chlorhydrat enthaltene Base besitzt nur schwach basische Natur: übergiesst man nämlich die gelben Krystalle mit Wasser, so tritt Entfärbung ein, und scheidet sich die Base in weissen amorphen Flocken ab, die von Salzsäure wieder mit gelber Farbe gelöst werden. Zur Isolirung der Base wurde die saure Lösung des Chlorhydrats heiss mit Ammoniak übersättigt und die klar gebliebene Lösung zur

¹⁾ Bei den sehr niedrigen Temperaturen des Januars 1895 blieb das Gewicht der krystallwasserhaltigen Substanz im Vacuum über Schwefelsäure constant; als neue Portionen des Salzes bei etwas höherer Lufttemperatur im Vacuum getrocknet werden sollten, nahm der Krystallwassergehalt sehr langsam und stetig ab.

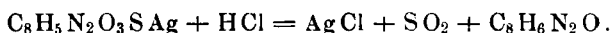
Trockne verdampft; der Rückstand löste sich jetzt nicht völlig in Wasser; er wurde mit Wasser, schliesslich mit Alkohol gewaschen, wobei eine fast weisse, amorphe Masse hinterblieb, deren Analyse auf die erwartete Formel $C_8H_6N_2O$ stimmte:

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O$.

Procente: C 65.6, H 4.1, N 19.2.

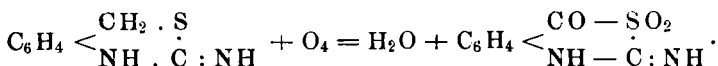
Gef. » » 65.5, » 4.4, » 18.6.

Die Bildung einer Base $C_8H_6N_2O$ neben Schwefligsäure aus dem Silbersalz des Oxydationsproductes $C_8H_5N_2O_3S$ Ag findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:

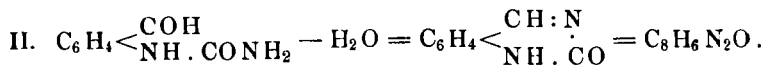
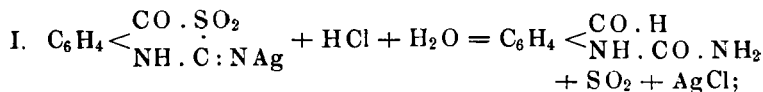


Bezüglich der Constitution der Verbindung $C_8H_5N_2O_3S$ Ag (resp. ba) und ihres Spaltungsproductes $C_8H_6N_2O$ liess sich nun Folgendes schliessen.

Der in dem Silber- resp. Bariumsalz anzunehmende saure Körper $C_8H_5SN_2O_3 \cdot H$ kann nicht mehr die Benzylengruppe $C_6H_4 \cdot CH_2$ enthalten, da neben dem durch Metall ersetzbaren Wasserstoff nur noch 5 Wasserstoffatome vorhanden sind; die Oxydation des Benzylens- ψ -thioharnstoffs wird sich also nicht bloss auf den Schwefel, sondern auch auf die Methylenwasserstoffe erstreckt haben, etwa im Sinne der Gleichung:

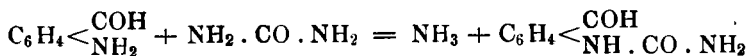


Die Salzbildung erfolgt, indem der Wasserstoff einer der beiden Imidgruppen durch Metall ersetzt wird: welche von beiden, muss zunächst noch unentschieden bleiben. Die Aufspaltung der Salze durch Salzsäure (s. oben) kann unter Benutzung der obigen Formel wie folgt gedeutet werden:



War diese Annahme richtig, so lag in der Base $C_8H_6N_2O$ ein Chinazolon vor; es wurde deshalb versucht, ein solches auf synthetischem Wege zu erzeugen, um es mit dem analytischen Product vergleichen zu können.

Zu einem Körper von der Constitution des Zwischenproductes $COH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (*o*-Benzaldehydoharnstoff) sollte man gemäss folgender Reaction gelangen:

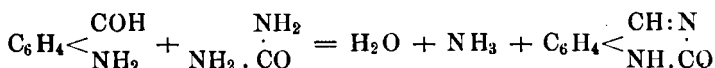


Zu dem Ende wurde ein Gemisch von 1 g *o*-Amidobenzaldehyd und 2 g Harnstoff in einem Reagensglase auf 150–155° erwärmt; der Aldehyd schwamm dabei zunächst auf dem geschmolzenen Harnstoff, verwandelte sich aber in einigen Minuten, als man die Masse durchrührte, in einen gelblichen, bröcklichen Brei, indem reichlich Ammoniak und Wasserdampf entwichen. Nach 10 Minuten wurde die Schmelze abgekühlt, mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, die gelben ungelösten Brocken mit Wasser gewaschen und mit Alkohol ausgekocht, welcher den gelben Farbstoff löste, während ein schneeweisses Pulver (ca. 0.7 g) zurückblieb. Letzteres erwies sich mit der Base $C_8H_6N_2O$ völlig identisch: es lieferte nämlich mit Salzsäure citronengelbe Säulen des Chlorhydrates,
Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O \cdot HCl$.

Procente: C 52.6, H 3.8,

Gef. » » 52.7, » 4.1¹⁾,

und ein Chloroplatinat, $(C_8H_6N_2O)_2H_2PtCl_6$, (ber. 27.7, gef. 27.8 pCt. Pt), welche völlig die Eigenschaften der weiter oben beschriebenen Salze zeigten. Die Reaction zwischen *o*-Amidobenzaldehyd und Harnstoff hat also im Sinne der Gleichung



zum Chinazon geföhrt, und letzteres tritt bei der Spaltung des aus *o*-Benzylen-*ψ*-thioharnstoff erhaltenen Oxydationsproductes auf.

Ist die oben aufgestellte Formel des letzteren richtig, so bleibt noch zu entscheiden, an welche der beiden Imidogruppen das Metall bei der Salzbildung tritt; darüber sollte die Untersuchung des Methylproductes Aufschluss geben, zu dessen Gewinnung wir folgenden Weg einschlugen.

Das Silbersalz, $C_8H_5N_2SO_3Ag$, wurde mit Holzgeist und Jodmethyl etwa 2 Stunden im Rohr unter zeitweiligem Umschütteln auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich Schwefligsäure; es hatte sich das Salz in einen zinnberrothen, krystallinischen Bodensatz verwandelt, den man abfiltrirte und mit viel Wasser zum Sieden erhitzte; dabei zerfiel er allmählich völlig in Jodsilber, während eine gelbliche Lösung entstand; diese ergab nach gehöriger Concentration gelbliche Nadelbüschel eines Jodhydrates; es wurde in wenig heissem Wasser gelöst und mit Ammoniak übersättigt, wobei die Gelbfärbung verschwand und sich beim Stehen sehr schön ausgebildete Prismen und Säulen vom Schmp. 180° (unter Zerfall) abschieden. Die Base liess sich aus viel siedendem Wasser umkrystallisiren, lieferte ein schön krystallisirendes, durch Wasser nicht dissociirbares Chlorhydrat, ferner ein Pikrat und Chloroplatinat in schönen

¹⁾ Bei 100° getrocknet.

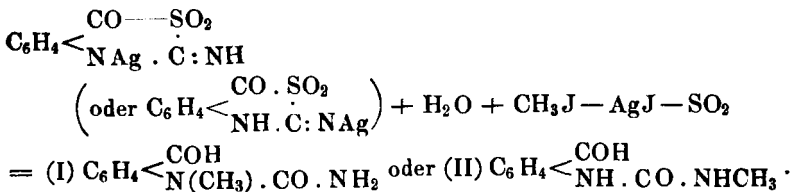
Krystallen, erwies sich als schwefelfrei und, bei 100° getrocknet, nach der Formel $C_9H_{10}N_2O_2$ zusammengesetzt:

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 60.7, H 5.6, N 15.7.

Gef. » » 60.6, » 5.8, » 15.7.

Demnach ist die Methylierung wie folgt verlaufen:



o-Benzaldehydomethylharnstoff.

Die Formel I. erscheint weniger wahrscheinlich als die zweite, weil man erwarten kann, dass die Amidogruppe mit der Formylgruppe unter Wasseraustritt sich zum Chinazonring schliessen würde in ähnlicher Weise, wie dies weiter oben bei dem Versuch zur Darstellung des *o*-Benzaldehydoharnstoffs beobachtet worden ist.

Den *o*-Benzaldehydomethylharnstoff aus *o*-Amidobenzaldehyd und Methylharnstoff durch Erwärmen (130–150°) zu erhalten, ist uns bisher nicht geglückt.

213. W. Koenigs und Franz Meimberg: Ueber einige Derivate des γ -Phenylchinaldins und γ -Phenylchinolins.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 2. Mai.)

Die Erkenntniss der nahen Beziehungen zwischen den Chinaalkaloiden und dem γ -Phenylchinolin liess eine eingehendere Untersuchung dieser Base, sowie des leichter zugänglichen γ -Phenylchinaldins sowohl in chemischer wie auch in physiologischer Hinsicht wünschenswerth erscheinen. Die pharmakologische Prüfung hat Hr. Prof. H. Tappeiner mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit übernommen. Wir erlauben uns im Folgenden die früheren Angaben über Salze und chemisches Verhalten der beiden Basen zu vervollständigen und namentlich die Tetrahydroderivate kurz zu charakterisiren.

Das γ -Phenylchinaldin stellten wir nach der schönen synthetischen Methode von C. Beyer und Claisen¹⁾ dar, indem wir das Anilid

¹⁾ Beyer und Claisen, diese Berichte 20, 2179; Beyer, diese Berichte 20, 1770.