

206. Heinrich Kippenberg: Ueber einige aromatische Amidoalkohole und deren Derivate.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Im Anschluss an die Untersuchung von S. Gabriel u. R. Stelzner¹⁾ über das *o*-Amidobenzhydrol und seine Umwandlungen habe ich auf Anregung des Hrn. Prof. Gabriel einige andere aromatische *o*-Amidoalkohole dargestellt und auf ihr Verhalten geprüft. Zur Gewinnung der betr. Alkohole wurden die entsprechenden Ketone der Reduction unterworfen.

I. Reduction des *o*-Amidoacetophenons.

o-Amidoacetophenon wurde nach der Vorschrift von Baeyer und Bloem²⁾ aus *o*-Nitrophenylpropionsäure durch Kochen mit Wasser, Reduction des gebildeten Nitrophenylacetylen mittels Ammoniak und Zinkstaub und Behandeln des Amidophenylacetylen mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Die Ausbeute an Nitrophenylacetylen erreicht 60 pCt. der theoretischen: 300 g käufliche Nitrophenylpropionsäurepaste (= 60 g Trockensubstanz) gaben nämlich durch 20-stündiges Kochen mit 9½ L Wasser in einer dünnwandigen Weissblechflasche, die mit Rückflusskühler versehen war, 27½ g Nitrophenylacetylen; unter diesen Umständen wird die sonst so lästige partielle Verharzung vermindert; zweckmässig ist es, vor jeder neuen Operation die Flasche durch Auskochen mit Wasser und Kalilauge von dem angesetzten Harz zu befreien. Bei der Reduction erhielt ich aus 27½ g Nitroverbindung 18 g Amidophenylacetylen, d. h. 82 pCt. der Theorie, hieraus wiederum 15½ g Amidoacetophenon, d. h. 75 pCt. der Theorie. Im Ganzen also war die Ausbeute an Amidoacetophenon aus Nitrophenylpropionsäure 36 pCt. der theoretischen.

Ich versuchte nun durch Reduction des Amidoacetophenons mit Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung das *o*-Amidophenylmethylcarbinol darzustellen, also auf demselben Wege, der Rousset³⁾ zu der entsprechenden Paraverbindung geführt hat.

4 g *o*-Amidoacetophenon wurden in 30 ccm 96-proc. Alkohol gelöst, mit 20 ccm Wasser versetzt und allmählich unter Kühlung 80 g 2½-proc. Natriumamalgam eingetragen. Die ursprünglich gelbe Flüssigkeit färbt sich hierbei nach und nach schmutzig-grün. Dann wurde der Alkohol mit Dampf abgeblasen, und die schmierige, fäkal-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1300.

²⁾ Diese Berichte 13, 2159; 17, 964f.

³⁾ Bull. soc. chim. (3) 11, 321.

artig riechende Masse aus der Flüssigkeit mit Aether aufgenommen, welcher nach dem Abdunsten ein goldgelbes Oel hinterliess, das beim Erkalten zu einem festen Glas erstarrte. Da sich die Base nicht krystallisiren liess, wurde sie auf dem Wasserbade mit Bromwasserstoff vom spec. Gewicht 1.49 versetzt: sie löste sich momentan auf, um bald zu einem Krystallbrei zu erstarren, der, auf Thon gestrichen, weisse Krystalle zurückliess. Aus diesen wurde die Base mit Soda-lösung als bald erstarrendes Oel gefällt. Aus verdünntem Alkohol 3 Mal umkrystallisirt, schmolz die Substanz bei 169—170° und bestand aus schön ausgebildeten, weissen, schräg abgeschnittenen, harten Prismen.

Der hohe Schmelzpunkt¹⁾ liess schon vermuthen, dass nicht das erwartete Reductionsproduct vorlag. In der That stimmten die Analysen auf

o-Diamidoacetophenonpinakon, $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})]_2$.

Ber. für das Pinakon $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$		Gefunden	Ber. für <i>o</i> -Amido- phenylmethylcarbinol ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$)	
C	70.59	C	70.30 } 70.46 }	C 70.07 pCt.
H	7.35	H	7.64 } 7.56 }	H 8.03 »
N	10.29	N	10.12	N 10.22 »

Es ist bemerkenswerth, dass, während die rein aromatischen Ketone bei der Behandlung mit Natriumamalgam meist in Hydrole übergehen, das Acetophenon und seine Amidoderivate grösstentheils nur zu Pinakonen reducirt werden. So haben E. und O. Fischer²⁾ das Phenylparatolylcarbinol, Gabriel und Stelzner³⁾ das *o*-Amidobenzhydrol, ich selber das *o*-Amidophenylparatolylcarbinol⁴⁾ und das *p*-Amidobenzhydrol⁴⁾ durch Reduction mit Natriumamalgam aus den entsprechenden Ketonen erhalten, während bei der gleichen Operation Buchka⁵⁾, sowie Thörner und Zincke⁶⁾ Acetophenonpinakon und ich selber *o*-Amidoacetophenonpinakon bekam. Rousset hat zwar aus dem *p*-Amidoacetophenon das Hydrol dargestellt, gelangte aber zugleich noch zu einem zweiten, von ihm nicht weiter untersuchten Körper⁷⁾, dessen Schmelzpunkt er zu 250° angiebt, und der das entsprechende Pinakon sein dürfte, worauf eine Vergleichung der Schmelzpunkte der einfachsten Repräsentanten der drei in Frage kommenden Körperklassen hinweist:

¹⁾ Siehe folgende Seite.

²⁾ Diese Berichte 29, 1304.

³⁾ Diese Berichte 10, 1714.

⁴⁾ Bull. soc. chim. (3) 11, 321.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 194, 265.

⁶⁾ Siehe den folgenden Abschnitt.

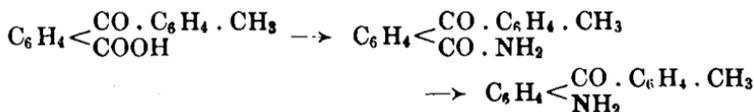
⁷⁾ Diese Berichte 13, 643.

Aldehyde und Ketone		Alkohole	Pinakone
Benzaldehyd:	(Sdp. 179°)	(Sdp. 206°)	Schmp. { 134° 119.5°
<i>o</i> -Amido- »	Schmp. 40°	Schmp. 82°	—
<i>p</i> -Amido- »	» 71°	• 65°	—
Acetophenon:	» 20.5°	—	» 120°
<i>o</i> -Amido- »	» — 20°	—	» 169—170°
<i>p</i> -Amido- »	» 106°	» 93°	» 250° (?)
Benzophenon:	» 48—49°	» 68°	» 185°
<i>o</i> -Amido- »	» 106°	» 120°	—
<i>p</i> -Amido- »	» 124°	» 121°	—
Phenyltolylketon:	» 53—60°	» 52—53°	—
<i>o</i> -Amido- »	» 96°	» 100—101°	—

In der Orthoreihe liegt der Schmelzpunkt der Hydrole etwas höher, in der Parareihe etwas niedriger, als der der entsprechenden Ketone. Die Pinakone schmelzen alle bedeutend höher, als die beiden anderen Klassen.

II. Reduction des *o*-Amidophenyl-*p*-tolylketons.

o-Amidophenyl-*p*-tolylketon konnte sich voraussichtlich auf zweierlei Weise, entweder gemäss der Methode von Geigy und Koenigs¹⁾ aus *o*-Nitrobenzylchlorid, Toluol und Aluminiumchlorid, Oxydation des gebildeten Nitrophenyltolylmethans und Reduction des Nitroketons, oder nach Graebe und Ullmann²⁾ durch Ueberführen der *p*-Toluylo-*o*-benzoësäure in das Amid und Verwandeln des Amids in das Amin nach der Hofmann'schen Methode:



gewinnen lassen. Da bei einem Versuch, den ersten der genannten Wege einzuschlagen, schon die erste Operation bei sehr starker Verharzung eine minimale Ausbeute lieferte, so wurde der zweite Weg gewählt.

1. *p*-Toluylo-*o*-benzoësäureamid, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$.

Nach Friedel und Crafts³⁾ aus Phtalsäureanhydrid, Aluminiumchlorid und Toluol dargestellte, durch Lösen in Soda⁴⁾ und Filtriren in eiskalte verdünnte Salzsäure gereinigte *p*-Toluylo-*o*-benzoësäure wurde nach dem Verfahren, welches Graebe und Ullmann⁴⁾ bei der Benzoylbenzoësäure eingeschlagen haben, in das Amid übergeführt.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2403.

²⁾ Ann. d. Chem. 291, 8.

³⁾ Bull. soc. chim. (1) 35, 505.

⁴⁾ a. a. O.

In einem geräumigen weithaligen Kolben löste man die durch Schmelzen vom Krystallwasser befreite Säure (10 g) in der sechsfachen Menge getrockneten Benzols auf und fügte allmählich etwas mehr, als die berechnete Menge Phosphorpentachlorid (9 g) hinzu. Dann wurde am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung erwärmt. In die Lösung wird nach Zusatz von viel Benzol trocknes Ammoniakgas unter guter Kühlung und häufigem Umrühren bis zur Sättigung eingeleitet. Alsdann bläst man das Benzol im Dampfstrom ab, saugt die hinterbliebene röthlichgelbe Masse nach dem Erkalten ab, löst sie in wenig Alkohol und giesst die Lösung nach Zusatz von etwas Ammoniak in viel kochendes Wasser (auf 10 g Säure etwa 1 $\frac{1}{2}$ L), worauf man heiss filtrirt. Nach dem völligen Verjagen des Alkohols durch Kochen scheidet sich dann das Amid in weissen Nadeln aus, die bei 171—175° schmelzen. Die Ausbeute aus 35 g Säure beträgt etwa 18 g Amid. Es ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aether, Eisessig und Essigester, wenig in Benzol und sehr schwer in Ligroin. Eine Stickstoffbestimmung des nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirten und dann bei 175—176° schmelzenden Products ergab:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N$.

Procente: N 5.86.

Gef. » » 5.84.

2. *o*-Amidophenyl-*p*-tolylketon, $C_7H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

Aus dem Amid wurde nach der Hofmann'schen Methode mittels Natriumhypobromit unter Beobachtung derselben Mengenverhältnisse, die Graebe und Ullmann¹⁾ bei dem Benzoylbenzoësäureamid anwandten, das zugehörige Amin, das *o*-Amidophenyl-*p*-tolylketon oder *p*-Toluylo-anilin, gewonnen. Man thut gut, mit der Hypobromitlösung jedesmal Vorversuche im Kleinen zu machen. Es scheint, dass frisch bereitete Lösungen weniger gut wirken, nämlich harzige und dunkle Producte liefern. Dagegen gaben Hypobromitlösungen, welche einige Zeit (8—14 Tage) im Dunkeln gestanden hatten, kein Harz, sondern ölig sich ausscheidendes Amin, das beim Abkühlen zu fast völlig reinen Krystallen erstarrte. So wurde z. B. aus 7.3 g Toluylbenzoësäureamid 4.5 g *p*-Toluylanilin, d. h. 70 pCt. der Theorie, gewonnen, also eine weit bessere Ausbeute, als von den genannten Autoren an Amidobenzophenon erzielt worden ist. Das Amin krystallisirt aus absolutem Alkohol in derben gelben Prismen oder Tafeln, aus verdünntem in glänzenden goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 96°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}ON$.

Procente: C 79.62, H 6.16, N 6.64.

Gef. » » 79.44, » 6.43, » 6.63.

¹⁾ a. a. O.

Die Base liefert ein Chlorhydrat in langen weissen Nadeln, ein Bromhydrat in kurzen, gerade abgeschnittenen Säulchen, ein Sulfat in schön ausgebildeten, langen Prismen und ein Platindoppelsalz in sternförmigen, orangen Krystallen, die sich nach einigem Stehen zersetzen. Das Pikrat $C_{14}H_{13}NO$, $C_6H_3N_3O_7$ scheidet sich aus alkoholischer Lösung in kurzen dicken Prismen aus, die sich bei ca. 140° bräunen und bei 146° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}O_8N_4$.

Procente: N 12.73.

Gef. » » 12.38.

3) *o*-Amidophenyl-*p*-tolylcarbinol, $C_7H_7CH(OH)C_6H_4NH_2$.

2 g des Ketons wurden in 30 ccm 90-proc. Alkohols und 10 ccm Wasser mit 30 g $2\frac{1}{2}$ pCt. Natriumamalgam reducirt. Die Anfangs gelbe Lösung wird schliesslich fast farblos. Darauf wird der Alkohol durch einen Dampfstrom entfernt, wobei das Reductionsproduct als schwach rosa gefärbtes Oel ausfällt, das beim Abkühlen sehr bald zu Krystallen erstarrt. Diese werden abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie stellen schöne, weisse Nadeln vom Schmp. $100-101^\circ$ dar, die sich in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösen, dagegen wenig von Amylalkohol und schwer von Ligroin aufgenommen werden. Sie lassen sich gut aus einer warmen Mischung von Benzol und Ligroin (etwa 1:4) umkrystallisiren, aus der sich das Hydrol in glänzenden seidenweichen Nadelchen vom Schmp. 99.5° abscheidet.

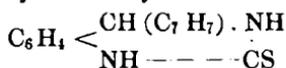
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}ON$.

Procente: C 78.87, H 7.04.

Gef. » » 79.06, » 7.33.

Gegen Salzsäure zeigt das Hydrol ein ähnliches Verhalten wie das Orthoamidobenzhydrol¹⁾. Wird es mit überschüssiger verdünnter Salzsäure gekocht, so tritt ein dem Bittermandelöl ähnlicher Geruch auf, und es scheidet sich beim Abkühlen eine farblose ölige Trübung ab, die beim Erwärmen wieder in Lösung geht.

4) 4-*p*-Tolyl-tetrahydrothiochinazolin,



Wie vorauszusehen war, reagirt das Orthoamidophenyltolylcarbinol in derselben Weise mit Rhodanwasserstoff und Harnstoff wie das Orthoamidobenzhydrol²⁾. Löst man ersteres in verdünnter Rhodanwasserstoffsäure auf und erwärmt auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein glänzender farbloser Krystallbrei ab. Aus Alkohol um-

¹⁾ Gabriel und Stelzner, diese Ber. 29, 1304.

²⁾ Ebenda, 1305, 1308.

krystallisirt bildet der entstandene Körper schöne weiche Nadeln vom Schmp. 224°.

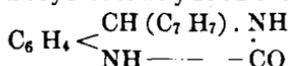
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2S$.

Procente: C 70.87, H 5.51, N 11.02, S 12.60,

Gef. » » 71.05, » 5.65, » 11.19, » 12.94.

Das Thiochinazolinderivat ist sehr leicht löslich in Eisessig, Essigester und Aceton, leicht in heissem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und Aether; in Wasser ist es fast völlig unlöslich. Es zeigt schwach basisches Verhalten, löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure, schwer in concentrirter Salzsäure und wird aus beiden durch Wasserzusatz ausgeschieden.

5) 4-*p*-Tolyl-tetrahydroketochinazolin,



Je ein Gramm Amidophenyltolylcarbinol und Harnstoff wurden in Schwefelsäurebade zusammengeschmolzen und unter häufigem Umrühren eine Stunde bis gegen 185° erhitzt. Hierbei vermischen sich die beiden Flüssigkeitsschichten unter Wasser- und Ammoniak-Entwicklung allmählich vollständig. Die braune Schmelze wird darauf wiederholt mit kochendem Wasser extrahirt und der Rückstand in 96-proc. Alkohol gelöst, aus dem sich bei längerem Stehen ein schwerer feinpulveriger Niederschlag von schwach gelblicher Färbung ausscheidet, welcher aus mikroskopischen Prismen besteht, die bei 208 bis 209° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 0.6 g. Der Körper besitzt die erwartete Zusammensetzung:

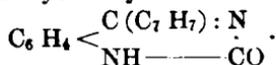
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O$.

Procente: C 75.63, H 5.88, N 11.76.

Gef. » » 75.37, » 6.17, » 12.28.

Das Tolyltetrahydroketochinazolin zeigt mit dem eben beschriebenen Thiochinazolinderivat die grösste Aehnlichkeit. Es ist leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, weniger in Ligroin und Aether, nicht in Wasser. Es löst sich schwer in concentrirter Salzsäure und fällt schon beim Abkühlen wieder aus.

6) 4-*p*-Tolyl-dihydroketochinazolin,



In derselben Weise wie beim vorigen Versuche wurden gleiche Theile Orthoamidophenyltolylketon und Harnstoff eine Stunde zwischen 180° und 190° erhalten. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung erstarrte die Masse noch in der Hitze. Sie wurde darauf mehrmals mit Wasser ausgekocht und zweimal aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt, aus dem sich der neue Körper in kurzen grau-gelblichen Prismen vom Schmp. 286° absetzte.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O$.

Procente: C 76.27, H 5.08, N 11.86,

» » 75.98, » 5.42, » 11.75.

Das Tolyldihydroketochinazolin zeigt im Gegensatz zu den beschriebenen Tetrahydrochinazolinderivaten stark basische Eigenschaften. Es löst sich leicht in Eisessig, Chloroform, Holzgeist, ziemlich leicht in warmem Alkohol, Benzol, schwer in Aceton, Essigester, Aether, Ligroin, nicht in Wasser. Von concentrirter wie verdünnter Salzsäure wird es leicht aufgenommen und bei einigem Säureüberschuss durch Wasserzusatz nicht wieder ausgefällt. Das Chlorhydrat ist in kalter Salzsäure schwer löslich und krystallisirt beim Reiben. Pikrinsäure, Platinchlorid und Chlorgold bewirken krystallisirte Niederschläge. Das Goldsalz, welches bei $251-252^{\circ}$ unter lebhafter Zersetzung schmilzt, wurde nach dem Trocknen im Exsiccator der Analyse unterworfen:

Berechnet für	Gefunden:	Berechnet für
$C_{15}H_{12}N_2O \cdot H AuCl_4 + H_2O$:		$C_{15}H_{12}N_2O \cdot H AuCl_4$:
Au = 33.39 pCt.	Au = 33.33 pCt.	Au = 34.43 pCt.

Zur Wasserbestimmung reichte die Substanz leider nicht aus.

III. Reduction des *p*-Amidobenzophenons.

p-Amidobenzophenon (Benzoanilin) wird nach Doebner¹⁾ dargestellt, indem man aus Phtalanil und Benzoylchlorid Phtalylbenzoanilid



bereitet und aus demselben die Phtalylgruppe abspaltet.

1) *p*-Amidobenzhydrol, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH)C_6H_5$.

10 g *p*-Amidobenzophenon werden in 220 ccm 96-proc. Alkohol und 30 ccm Wasser allmählich unter mässiger Kühlung mit 150 g $2\frac{1}{2}$ proc. Natriumamalgam versetzt. Die Lösung färbt sich dabei Anfangs rothbraun und wird dann nach und nach heller. Nachdem die Reduction beendigt, wird der Alkohol verjagt, die sich ausscheidende ölige Masse, die beim Erkalten erstarrt, abfiltrirt und aus etwa $1\frac{1}{2}$ L heissem Wasser umkrystallisirt, aus dem das Hydrol in langen weissen Nadeln ausfällt. Es schmilzt im Capillarrohr bei 121° (das *p*-Amidobenzophenon bei 124° , also nur 3° höher). Die Ausbeute ist annähernd quantitativ. Die Analysen ergaben:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}ON$.

Procente: C 78.39, H 6.53.

Gef. » » 78.60, » 6.76.

» » 78.06, » 6.60.

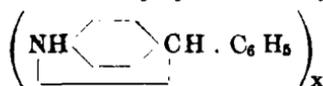
In seinem Verhalten unterscheidet sich das Hydrol durchaus vom Amidobenzophenon. Es ist in heissem Wasser beträchtlich leichter

¹⁾ Ann. d. Chem. 210, 267; diese Ber. 13, 1011.

löslich, als dieses, löst sich überaus leicht in Alkohol, Methylalkohol und Essigester, dagegen schwer in Aether und fast gar nicht in Ligroin. Aus Benzol krystallisirt es, ähnlich wie aus Wasser, in weissen Nadeln vom Schmp. 121°. Am charakteristischsten für das Hydrol ist aber sein eigenthümliches Verhalten gegen Säuren. Löst man eine geringe Menge in heissem Wasser und fügt eine Spur einer Säure hinzu, so färbt sich die Lösung gelb, trübt sich dann plötzlich, und es scheidet sich eine amorphe, in Säuren, Alkali, wie in allen Lösungsmitteln ausser Nitrobenzol, unlösliche Fällung aus. Diese wird durch weiteren Zusatz von etwas Säure wieder mit gelber Farbe gelöst, die beim Abkühlen aber verschwindet. Auch in der Kälte entstehen derartige Fällungen häufig, falls man zu wenig, zu concentrirte, oder aber zu verdünnte Säure in Anwendung bringt. In Eisessig löst sich das Hydrol in der Kälte zunächst farblos auf; bald aber nimmt die Lösung eine intensiv rothe bis violette Färbung an, worauf plötzlich ein grünlicher Körper ausfällt, der bei weiterem Stehen oliv und schliesslich dunkelbraun wird.

Löst man das Hydrol mit verdünnter kalter Essigsäure, so ist der bald entstehende Niederschlag anfangs rein weiss und wird dann orange-gell. Bei 100° getrocknet, bräunt er sich im Capillarröhrchen gegen 200° und schmilzt bei 220—225° unter Zersetzung. Dieses Product wurde, da es auf keine Weise umkrystallisirt werden konnte, im amorphen Zustande der Elementaranalyse unterworfen. Die Analysen stimmten auf ein in Anbetracht seines hohen Schmelzpunktes und seines Verhaltens vermuthlich polymeres

Paraamidobenzylhydrol-Anhydrid



Analyse: Ber. für $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N})_x$.

Procente: C 86.19, H 6.08, N 7.73.

Gef. » » 85.91, » 6.32, » 7.46.

O. und G. Fischer¹⁾ haben in ihrer Abhandlung über den *p*-Amidobenzylalkohol ebenfalls Condensationsproducte beschrieben, die beim Behandeln dieses Alkohols mit Halogenwasserstoffsäuren in der Wärme und mit Essigsäure schon in der Kälte sich bilden, haben die entstehenden Körper aber nicht weiter untersucht. Es ist bei dem analogen Bau der beiden Verbindungen und der Aehnlichkeit der auftretenden Erscheinungen wohl kaum zweifelhaft, dass wir es auch dort mit einer Anhydridbildung zu thun haben, zu der die Paraamidobenzylverbindungen besonders zu neigen scheinen. Eine gewisse Empfindlichkeit gegen Säuren bestimmter Concentration zeigen allerdings

¹⁾ Diese Berichte 28, 881.

auch der *o*-Amidobenzylalkohol¹⁾, das *o*-Amidobenzhydrol²⁾ und das vorher beschriebene *o*-Amidophenyltolylcarbinol³⁾.

Anders als gegen verdünnte Säuren verhält sich das Paraamidobenzhydrol gegen concentrirte Salzsäure in der Kälte. Löst man nämlich die Base in möglichst wenig absolutem Alkohol und fügt unter Kühlung das drei- bis vier-fache Volum concentrirter Salzsäure hinzu, so scheidet sich bald ein röthlich-weisser Krystallbrei aus, der nach dem Abfiltriren auf einen Platinconus auf Thon gestrichen und über Kalk und Schwefelsäure getrocknet, chlorhaltig bleibt, sich selbst nach längerem Erhitzen auf 115° als stark chlorhaltig erweist und sehr hygroskopisch ist. Frisch ausgefällt löst sich das Product in heissem Wasser mit gelber Farbe, die beim Erkalten wieder verschwindet, ohne dass eine Spur einer Ausscheidung zu bemerken ist.

Aus den bei der Analyse gefundenen Zahlen (C 42.9, H 5.6, N 4.1, Cl 25.3) liess sich keine einfache Formel berechnen.

Das salzsäurehaltige Product ändert sich beim Trocknen: es wird gelbbraun und verliert die krystallinische Structur.

Da die Zersetzlichkeit der Salzsäureverbindung wahrscheinlich von anhaftendem Wasser herrührte, wurde noch versucht, das Chlorhydrat des Hydrols in absolutem Aether mittels trocknen Salzsäuregases darzustellen. Es schied sich auch ein vollkommen weisses Product aus, das sich ohne Veränderung auf der Pumpe absaugen und mit wasserfreiem Aether auswaschen liess; sobald aber beim Verdunsten des Aethers Berührung mit der feuchten Luft eintrat, lief die Substanz blau an und wurde nach längerem Stehen missfarbig gelb.

Von einer Analyse dieses zersetzlichen, bei 270—273° unter Dunkelfärbung schmelzenden Körpers wurde Abstand genommen. Dass derselbe aber das Chlorhydrat des Amidobenzhydrols thatsächlich darstellt, geht aus folgender Umsetzung hervor:

2.3 g frisch bereiteter Substanz wurden mit 5 ccm Benzoylchlorid gemischt und einige Zeit bis zum Sieden des letzteren erhitzt.

Unter Salzsäuregasentwicklung ging allmählich alles in Lösung. Beim Erkalten und Reiben gestand die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der auf Thon zunächst von dem grössten Theil des anhaftenden Benzoylchlorids befreit und dann einige Male aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Substanz schoss hieraus in seideglänzenden, sternförmig angeordneten, weissen Nadeln vom Schmp. 145° an. Sie erwies sich als chlorfrei und war einer Stickstoffbestimmung zufolge

p-Benzamidobenzhydrol: $C_6H_5CH(OH)C_6H_4NHC_7H_5O$.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3513.

²⁾ Gabriel und Stelzner, diese Berichte 29, 1304.

³⁾ Siehe weiter oben.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}NO_2$.

Procente: N 4.62.

Gef. » » 4.97.

Der Körper kann auch aus *p*-Amidobenzhydrol und Benzoylchlorid direct gewonnen werden. Aus dem Hydrol und Essigsäureanhydrid erhält man dagegen ein schmieriges Product.

Ebensowenig wie das Chlorhydrat des Hydrols liessen sich andere Salze darstellen. So gab z. B. die salzsaure Lösung mit Pikrinsäure wie Platinchlorid amorphe, missfarbene Fällungen.

2) [α , α]-Diphenyldi-*p*-amidobenzylsulfid.

Löst man 3 g *p*-Amidobenzhydrol in einem Gemisch von 20 ccm verd. Salzsäure vom spec. Gew. 1.07 und 80 ccm Wasser und leitet Schwefelwasserstoff erst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade ein, so scheiden sich nach einiger Zeit schon in der Hitze glänzende Blättchen von schwach gelblicher Farbe aus. Man fährt mit dem Einleiten fort, bis die Flüssigkeit auf etwa $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft ist; weiteres Einengen ist unzweckmässig, da sich in diesem Falle beim Abkühlen ausser den schönen Krystallen der Schwefelverbindung zugleich ein schmieriges Nebenproduct abscheidet. Nach dem völligen Erkalten wird der Niederschlag abfiltrirt. Das Product löst sich leicht in reinem Wasser, weniger in salzsäurehaltigem, und kann aus stark verdünnter Salzsäure sowie aus salzsäurehaltigem verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Wird die wässrige Lösung kalt mit Soda versetzt, so fallen amorphe Flocken aus, die sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht lösen, aber nicht krystallisirt zu erhalten sind. Deshalb wurde das über Kalk und Schwefelsäure getrocknete Chlorhydrat der Base, welches, bei 100° getrocknet, sich gegen 190° bräunt und bei 263° unter Zersetzung zu schmelzen beginnt, der Analyse unterworfen.

Diese Analysen stimmten auf salzsaures

(α , α)-Diphenyldi-*p*-amidobenzylsulfid,

$S [CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2, HCl]_2 + H_2O$.

Berechnet für	Gefunden		Berechnet für
$C_{26}H_{26}N_2S_2Cl_2 + H_2O$:	I.	II.	$C_{26}H_{26}N_2S_2Cl_2$
C 64.07 pCt.	C 63.84 pCt.	63.84 pCt.	C 66.55 pCt.
H 5.75 »	H 5.79 »	5.87 »	H 5.55 »
N 5.75 »	N 5.93 »		N 5.97 »
S 6.57 »	S 6.88 »		S 6.82 »
Cl 14.58 »	Cl 14.83 »		Cl 15.14 »

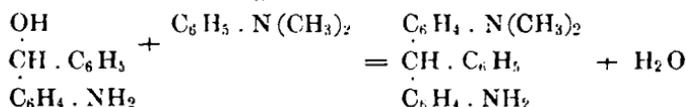
Es wurde noch versucht, eine Krystallwasserbestimmung vorzunehmen, die resultatlos blieb, da bei 100° das Gewicht der Substanz kaum abnahm, und beim Erwärmen in einem Thermostaten auf 138° keine Gewichtsconstanz eintrat, vielmehr unter Bräunung und Verbreitung eines hässlichen Geruchs Zersetzung erfolgte.

Fügt man zur Lösung des Chlorhydrats der Base Silbernitrat oder Quecksilberchlorid, so scheidet sich schon in der Kälte, schneller beim Kochen. Schwefelmetall ab. Uebersättigt man das Filtrat der mit Silbernitrat gekochten Lösung mit Ammoniak, so wird *p*-Amidobenzhydrol ausgefällt. Bleinitrat greift das Sulfid nicht an.

Es sei an dieser Stelle daran erinnert, dass O. u. G. Fischer¹⁾ aus *p*-Amidobenzylalkohol und Schwefelwasserstoff ebenfalls eine schwefelhaltige Base, Di-*p*-amidobenzylsulfid, erhalten haben.

3) Dimethyldi-*p*-amidotriphenylmethan.

Da sich beim Erhitzen des *p*-Amidobenzhydrols mit Dimethylanilin eine Wasserabspaltung bemerkbar machte, so wurde versucht, auf diesem Wege das unsymmetrische Dimethyldi-*p*-amidotriphenylmethan nach der Gleichung



darzustellen.

Man erhitzte zu dem Ende 3 g *p*-Amidobenzhydrol mit 4 g Dimethylanilin und 3 g fein gepulvertem wasserfreiem Chlorzink eine Stunde lang unter Umrühren. Die Masse wurde bald unter Grünfärbung dünnflüssig und homogen; dann brachte man den völlig harten Kuchen in einen Kolben, fügte Kalilauge zu und blies das überschüssige Dimethylanilin mit Dampf ab. Die Base blieb in Form von Oeltropfen zurück, welche beim Erkalten erstarrten und aus Alkohol in weissen Würfeln oder Prismen anschossen. Unterlässt man beim Verjagen des Dimethylanilins den Zusatz von Kalilauge, so erhält man eine Substanz, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren chlor- und zink-haltig bleibt. Das so fast quantitativ erhaltliche Triphenylmethanderivat färbt sich an der Luft schwach bräunlich oder grünlich und schmilzt bei 117–118°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2$.

Procente: C 83.44, H 7.28, N 9.27.

Gef. » 83.37, » 7.42, » 9.30.

Die Base löst sich sehr leicht in Aether, Essigester, Chloroform, Aceton, Benzol, ziemlich leicht in Holzgeist, weniger in kaltem Alkohol, sehr schwer in Ligroin und giebt mit Salicylaldehyd einen krystallisirten Körper. Sie ist in Salzsäure, wenn diese nicht sehr verdünnt ist, schwer löslich. Lässt man eine salzsaure Lösung der Base unter Umrühren in überschüssige wässrige Pikrinsäure eintropfen, so scheidet sich ein anscheinend amorphes, grüngelbes Pikrat, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, ab.

¹⁾ l. c.

Analyse: Ber. für $C_{33}H_{28}N_8O_{14}$:

Procente: N 14.74.

Gef. » » 15.17.

Der Versuch, die Base zu einem krystallisirten Farbstoff zu oxydiren, gelang bis jetzt nicht: Wurde sie in vier Molekülen verdünnter Salzsäure mit der berechneten Menge Bleisuperoxyd versetzt, so färbte sich die Lösung schwarzblau; überschüssiges Alkali fällte daraus einen amorphen braunen Körper, der mit Alkohol sowie mit der eben nöthigen Menge verdünnter Säure eine im auffallenden Lichte blaugrüne, im durchscheinenden rothviolette Lösung gab. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung blieb er amorph zurück, ebenso wurde er aus der braunen Lösung in Benzol durch Ligroin amorph gefällt. In überschüssiger Säure löste er sich braun. Pikrinsäure lieferte ein amorphes dunkelgrünes Product.

207. Heinrich Kippenberg: Beitrag zur Kenntniss der Phenpenthiazole.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

μ -Alkylphenpenthiazole, $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot S \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \quad CR \end{matrix}$, lassen sich nach Gabriel und Posner¹⁾ auf folgenden Wegen darstellen:

Erstens durch Einwirkung eines Säurechlorids oder Säureanhydrids auf *o*-Amidobenzylalkohol oder *o*-Amidobenzylchloridchlorhydrat resp. -bromidbromhydrat und darauffolgende Behandlung des Reactionsproducts mit Phosphorpentasulfid; zweitens durch Zusammenschmelzen von *o*-Amidobenzylchloridchlorhydrat resp. -bromidbromhydrat mit Thiamiden.

Auf beiden Wegen haben die genannten Forscher das μ -Methylphenpenthiazol und das μ -Phenylphenpenthiazol erhalten.

Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel versucht, in derselben Weise zu anderen Phenpenthiazolen zu gelangen, wobei sich ergab, dass die erste Darstellungsmethode für die Gewinnung aliphatisch substituierter, die zweite für die Bereitung aromatisch substituierter Phenpenthiazole den Vorzug verdient.

1. μ -*p*-Tolylphenpenthiazol, $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot S \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \quad C \cdot C_7H_7 \end{matrix}$

Aequimolekulare Mengen von fein gepulvertem *o*-Amidobenzylchloridchlorhydrat und *p*-Toluylsäurethiamid, das nach der Vorschrift

¹⁾ Diese Berichte 27, 3518 f. und 3523 f.