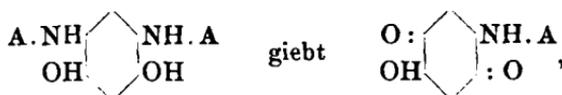


zugsweise entsteht, falls man nicht genügend lange und mit einem ausreichenden Ueberschuss von Essigsäureanhydrid erhitzt. Die für Tri- und Tetra-Acetylderivat verlangten analytischen Daten liegen so nahe bei einander, dass eine bestimmte Entscheidung dadurch kaum zu treffen ist, falls man nicht eine directe Bestimmung der Acetylgruppen ausführt.

Es ist nunmehr auch erklärt, warum Nietzki und Schmidt durch theilweises Verseifen ihres Acetylderivates und darauf folgende Oxydation mit Eisenchlorid kein Diacetaminochinon erhalten haben. Ein solches kann sich in der That aus Diacetaminoresorcin nicht bilden, während hingegen die von den genannten Forschern beobachtete Entstehung von Acetaminooxychinon¹⁾ sich ungezwungen erklärt.



Genf, Universitätslaboratorium. 2. August 1897.

385. Curtis C. Howard: Ueber Derivate der *p*-Amidophenoxylessigsäure.

(Eingegangen am 9. August.)

Im März d. J. beschrieb ich die *p*-Amidophenoxylessigsäure und einige Abkömmlinge derselben²⁾, nachdem kurz zuvor Hr. C. Kym³⁾ eine den gleichen Gegenstand behandelnde Untersuchung veröffentlicht hatte. Da Hr. Kym mir die weitere Bearbeitung des Gebietes überlassen hat, so habe ich meine Untersuchung fortgesetzt, und gebe im Folgenden neuerdings die Resultate derselben wieder.

Ich beschrieb zuletzt das *p*-Phenoxylessigsäurehydrazin, zu dessen näherer Charakterisirung ich einige seiner Abkömmlinge dargestellt habe.

Benzyliden-*p*-Phenoxylessigsäurehydrazon.

Fein gepulvertes Hydrazin wurde in Alkohol suspendirt und etwas mehr, als die 1 Mol. entsprechende Menge frisch destillirten Benzaldehyds zugefügt. Beim Umrühren der Mischung trat vorübergehend Lösung ein, aus der bald grünlichgelbe Blättchen der Benzylidenverbindung auskrystallisirten. Sie wurden aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 158°.

¹⁾ l. c.

²⁾ Diese Berichte 30, 545 ff.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. (neue Folge) 55, 113 ff.

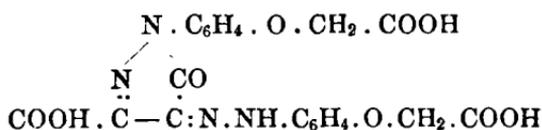
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$.

Procente: C 66.67, H 5.90.

Gef. » » 66.63, » 5.42.

Tartrazinartiger Farbstoff aus *p*-Phenoxylessigsäurehydrazin.

Die Darstellung geschah in der üblichen Weise mittels dioxyweinsäuren Natriums. Der mit orangerother Farbe ausfallende Farbstoff wurde durch Lösen in Soda und Wiederausfällen mit Säure in reiner, krystallinischer Form erhalten. Schmp. 242°. Er ist in Wasser äusserst schwer löslich und färbt Wolle in saurem Bade in kräftigen tartrazinähnlichen Tönen. Dem Farbstoff kommt, unter Zugrundelegung der Anschütz'schen Tartrazinformel, folgende Constitution zu:



Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche der um die Elemente eines Moleküls Wasser reicheren Formel $C_{23}H_{18}N_4O_{10}$ entsprechen.

Analyse: Ber. Procente: C 50.61, H 3.79.

Gef. » » 50.94, » 3.90.

p-Phenoxylessigsäuremethylpyrazolon.

p-Phenoxylessigsäurehydrazin wurde mit etwas mehr, als der einem Molekül entsprechenden Menge Acetessigester, der in dem 10-fachen Gewicht Alkohol gelöst war, übergossen. Die Mischung wurde im offenen Kolben einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, sodass der Alkohol vollkommen verdunstete. Der feste trockne Rückstand wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol, unter Anwendung von Blutkohle, gereinigt und in Form sehr feiner, weisser Nadeln vom Schmp. 211° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_4$.

Procente: C 58.07, H 4.84.

Gef. » » 58.13, » 5.11.

Der in bekannter Weise dargestellte Methyl ester der Verbindung wurde in Form eines in Wasser äusserst leicht löslichen Oeles erhalten. Die geringe Menge zur Verfügung stehenden Materials gestattete die Reindarstellung der Verbindung nicht; ebenso wurde das dem Antipyrin entsprechende Methylirungsproduct nur in der Form eines leicht löslichen Oeles erhalten, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

o-m-Dinitro-*p*-Acetamidophenoxylessigsäure.

Durch Nitriren der *p*-Acetamidophenoxylessigsäure mit rauchender Salpetersäure unter starker Kühlung mit Eis wurde wider Erwarten nicht eine Mono-, sondern eine Dinitro-Verbindung erhalten. Die Constitution derselben ergibt sich aus dem weiter unten beschriebenen Reductionsproduct der Verbindung. Diese Dinitroacetamidophenoxylessigsäure wurde aus heissem Wasser, worin sie schwer löslich ist, in feinen, schwach gelblichen Kryställchen vom Schmp. 205⁰ erhalten

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3O_6$.

Procente: C 40.14, H 3.01, N 14.04.

Gef. » » 40.29, » 3.13, » 13.74.

Die Verseifung der Verbindung mit stark verdünnter Salzsäure führte zu einer braunen, dickölgigen Substanz, die nicht in krystallirte Form gebracht werden konnte. Allem Anscheine nach findet hier nicht nur eine Abspaltung des Essigsäurerestes, sondern gleichzeitig eine tiefer greifende Zersetzung des Moleküls statt. Um daher die Stellung der beiden Nitrogruppen in der Verbindung festzustellen, wurde dieselbe direct mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Anhydrid des μ -Methyl-*m*-Amido-*p*-Phenoxylessigsäureimidazols.

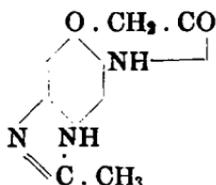
Bei der Reduction der vorstehend beschriebenen Dinitroverbindung mit Zinn und Salzsäure wurde zuerst ein sehr schwer lösliches Zinnchloriddoppelsalz erhalten, das bei weiterer Einwirkung von Zinn wieder in Lösung ging. Das Zinn wurde dann mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat im Schwefelwasserstrom fast bis zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde, um ihn von einigen Unreinigkeiten zu befreien, mit kaltem Alkohol ausgezogen, dann gelöst und mit Salpetersäure versetzt, wodurch das schwer lösliche, krystallinische Nitrat des Reductionsproductes ausgefällt wurde. Um letzteres selbst zu gewinnen, wurde das salpetersaure Salz in Alkohol suspendirt, überschüssige Sodalösung zugefügt, die Mischung gelinde erwärmt, filtrirt und der Alkohol soweit abgedunstet bis eine abgekühlte Probe Krystalle ausschied. Beim Erkalten wurde die neue Base in glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmp. 243⁰ erhalten. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_9N_3O_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 59.11, H 4.43, N 20.69.

Gef. » » 58.93, » 4.68, » 20.73.

Die Verbindung ist in Wasser ziemlich schwer, in Aether sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Sie bildet mit Säuren beständige Salze, deren charakteristischtes das salpetersaure ist. Dasselbe ist in Wasser äusserst schwer löslich (1 Gewichtstheil erfordert bei 15⁰ 750 Theile Wasser). In Aetzalkalien ist die Base löslich, wodurch

sich ihre Natur als Anhydrid einer substituirten *o*-Amidophenoxylessigsäure deutlich zu erkennen giebt. Durch salpetrige Säure wird die Verbindung nicht verändert. Gerade durch dieses indifferente Verhalten gegen salpetrige Säure wird die durch das Analysenresultat schon festgestellte Constitution der Verbindung vollkommen bestätigt.



Bei jeder anderen in Betracht kommenden Formel müsste eine primäre Amidogruppe vorhanden sein, es müsste also durch salpetrige Säure eine Diazoverbindung gebildet werden. Man könnte wohl noch an benachbarte Stellung der 4 substituierenden Gruppen denken, in dessen ist die angenommene symmetrische Vertheilung derselben im Molekül gewiss wahrscheinlicher.

o-Nitro-*p*-Amidophenoxylessigsäure.

Durch Nitriren der *p*-Amidophenoxylessigsäure in viel concentrirter Schwefelsäure mit der für 1 Mol. berechneten Menge Kaliumnitrat bei Temperaturen unterhalb 5° wurde die *o*-Nitro-*p*-Amidophenoxylessigsäure erhalten. Sie wurde aus dem mit Eiswasser verdünnten Reaktionsgemisch durch Ueberführung in das Baryumsalz und Zerlegung des letzteren mit der gerade erforderlichen Menge Schwefelsäure gewonnen. Aus Wasser krystallisirt, bildet die Säure bräunlich gelbe, prismatische Krystalle vom Schmp. 196°.

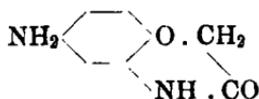
Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2O_5$.

Procente: C 45.28, H 3.77, N 13.21.

Gef. » » 45.20, » 4.14, » 13.16.

Die Bildungsweise der Substanz liess bereits ihre Constitution voraussehen; bewiesen wurde dieselbe auch hier durch die Natur des Reductionsproductes.

o-*p*-Diamidophenoxylessigsäureanhydrid,



Durch Reduction der vorigen Verbindung in bekannter Weise mit Zinn und Salzsäure erhalten, wurde zunächst in Form des krystallisirten, in Salzsäure schwer löslichen, salzsauren Salzes isolirt und aus der Lösung dieses Salzes mit essigsaurem Natrium ausgefällt.

Es wurde hierbei in Form weisser, feiner Prismen vom Schmp. 225° erhalten. Die Substanz erwies sich als diazotirbar und reagirt nicht mit *o*-Diketonen, woraus sich mit Sicherheit ihre eigene und die Constitution der Nitroverbindung, aus der sie erhalten ist, ergibt.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2O_3$.

Procente: C 58.54, H 4.88.

Gef. » » 58.28, » 4.86.

Die Verbindung bildet mit Säuren beständige Salze, löst sich aber auch in ätzenden Alkalien und bildet dann Lösungen, die sich an der Luft sehr bald dunkel färben.

Von weiteren Derivaten der *p*-Amidophenoxylessigsäure seien noch angeführt:

p-Amidophenoxylessigsäureäthylester,

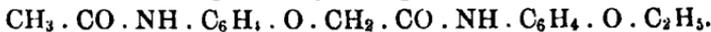
nach der von E. Fischer angegebenen Esterificirungsmethode aus der *p*-Amidophenoxylessigsäure dargestellt. Der Ester ist in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol äusserst leicht, viel schwerer in Petroläther löslich und lässt sich aus letzterem Lösungsmittel in langen, farblosen Prismen krystallisirt erhalten. Schmp. 58°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NO_3$.

Procente: C 61.54, H 6.67.

Gef. » » 61.83, » 6.90.

p-Acetamidophenoxylessigsäure-*p*-Phenetid,



Molekulare Mengen von *p*-Acetamidophenoxylessigsäure und *p*-Phenetidin wurde in Alkohol gelöst, der Alkohol verdunstet und der Rückstand einige Stunden auf 160° erhitzt. Durch Krystallisiren aus mässig verdünnter Essigsäure unter Anwendung von Blutkohle wurden weisse, mikroskopische Krystalle vom Schmp. 198° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_4$.

Procente: C 65.85, H 6.10.

Gef. » » 65.44, » 6.26.

Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, aus diesem Grunde wurde auf ihre pharmacologische Untersuchung, die ursprünglich beabsichtigt war, verzichtet.

Technologisches Institut der Universität Berlin.