

208. J. Herzog und K. Budy: Über die aus Diphenylharnstoffchlorid und Pyridin bezw. Chinolin gebildeten quartären Ammoniumchloride.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Mai 1911.)

Die Darstellung von Säureanhydriden aus den entsprechenden Carbonsäurechloriden unter Mitwirkung tertiärer Basen ist schon von verschiedenen Seiten behandelt worden. Zunächst hat Minunni¹⁾ Benzoesäureanhydrid dargestellt, indem er Benzoylchlorid mit Pyridin zusammengab und das primär angenommene Additionsprodukt der beiden Stoffe durch Zusatz von Wasser in das Anhydrid überführte. Diese Darstellung änderte A. Deninger²⁾ in der Weise ab, daß er die Umwandlung des hypothetischen Additionsproduktes von Benzoesäurechlorid und Pyridin mit Soda statt durch Wasser bewirkte. Schließlich erhielten die Farbenfabriken von Friedrich Bayer & Co., Elberfeld³⁾, ein Patent auf Herstellung der Anhydride von Acylsalicylsäuren durch Einwirkung von tertiären Basen und Wasser auf die Halogenide der betreffenden Säuren.

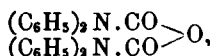
Nach den bisherigen Angaben sind also die Säurechloride bei Gegenwart tertiärer Basen in Säureanhydride übergeführt worden mit Hilfe von Wasser oder Soda. Eine Überführung durch ätzende Alkalien ist bisher unseres Wissens nicht versucht worden, wahrscheinlich in der Annahme, daß dadurch eine vollständige Verseifung herbeigeführt werde. Demgegenüber konnten wir zunächst feststellen, daß gerade Ätzalkalien unter bestimmten Versuchsbedingungen die besten Resultate liefern. Übergießt man gewisse Säurechloride unter starker Abkühlung mit Pyridin und setzt dann bei gemäßiger Kühlung, bei etwa 0°, in molekularen Mengen Lauge hinzu (so also, daß auf 1 Cl 1 KOH oder 1 NaOH kommt), so scheidet sich nach kurzem Umschütteln in fast theoretischer Ausbeute das betreffende Säureanhydrid aus. Diese günstigen Resultate konnten wir zunächst bei Behandlung des Benzoesäurechlorids und des Trimethyl-gallussäurechlorids feststellen. Am wichtigsten schien unsere geringfügige Abänderung, die Wahl des Ätzalkalis, in einem Falle, in dem die bisherigen Methoden überhaupt versagten, nämlich bei Darstellung des Diphenyl-carbaminsäureanhydrids. Zur Darstellung wurde ausnahmsweise nicht das Diphenylharnstoffchlorid mit Pyridin übergossen, sondern das fertige

¹⁾ G. 22, II, 215 [1892].

²⁾ J. pr. [2] 50, 479 [1894].

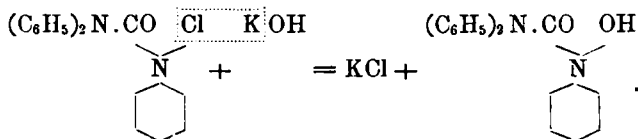
³⁾ C. 1908, II, 996.

Additionsprodukt der beiden Komponenten verwendet, das der eine von uns (J. Herzog)¹⁾ früher isoliert und beschrieben hat. Eine bestimmte Menge dieses Diphenylcarbamin-pyridiniumchlorids wurde in die gut abgekühlte, molekulare Lösung von Ätzalkali gegossen. Nach kurzem Umschütteln schied sich ein Krystallbrei aus, der sofort abgesaugt wurde und sich beim Umkrystallisieren als ein Gemisch von zwei Substanzen erwies. Nach dem im experimentellen Teil angegebenen Verfahren konnte hieraus in schönen, gelben Krystallen vom Schmp. 121—123° als Reaktionsprodukt I das erwartete Diphenyl-carbaminsäureanhydrid,



isoliert werden, das bisher nicht bekannt war und vielleicht deshalb ein gewisses Interesse verdient, weil die dazugehörige freie Säure als nicht existenzfähig betrachtet werden muß. Die Identität des Stoffes wurde erwiesen durch Elementaranalyse und durch Spaltung mittels alkoholischen Ammoniaks im Bombenrohr. Nach halbstündigem Erhitzen im Wasserbade hatten sich in dem kalten Teile des Rohres glänzende, lange Krystalle abgesetzt (wohl diphenylcarbaminsaures Ammonium, ein Stoff jedenfalls, der sehr hygroskopisch war und deshalb nicht weiter untersucht wurde), während aus dem abgekühlten Alkohol das Amid der Diphenylcarbaminsäure, der asymmetrische Diphenylharnstoff, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N.CO.NH}_2$, auskrystallisierte. Letzterer wurde identifiziert durch Schmelzpunkt, Elementaranalyse und dadurch, daß er, nach Michler²⁾ mit Schwefelsäure gekocht, die charakteristische blaue Lösung gab.

Neben diesem Säureanhydrid war, wie oben erwähnt, ein zweites Reaktionsprodukt gefunden worden, das in gelblichen Krystallen vom Schmp. 189° nach folgender Gleichung entstanden zu sein schien:



Wenigstens entsprachen die Analysenresultate der oben gekennzeichneten quartären Base, dem Diphenylcarbamin-pyridiniumhydroxyd. Der Stoff zeigte aber nur die Zusammensetzung, nicht die Natur einer solchen Base. Er besitzt vor allem neutrale Reaktion und ist außerdem löslich in organischen Lösungsmitteln, nicht,

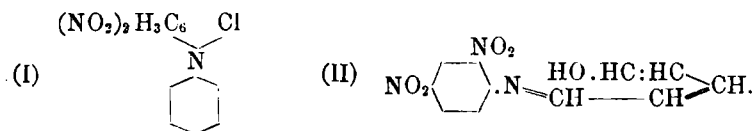
¹⁾ B. 40, 1831 [1907].

²⁾ B. 9, 396 [1876].

wie erwartet werden müßte, in Wasser. Man könnte zunächst versucht sein, diese abnormen Eigenschaften darauf zurückzuführen, daß die an sich basische Natur des Stoffes aufgehoben werde durch den am Stickstoff haftenden sauren Rest. Aber in seiner Arbeit über Pseudoammoniumbasen zeigt A. Hantzsch¹⁾, daß gerade die genannten Eigenschaften, wie neutrale Reaktion, Unlöslichkeit in Wasser usw., nie echten Basen zukommen, daß vielmehr »alle quartären Ammoniumbasen, ganz unabhängig von der Natur des am Stickstoff gebundenen Kohlenwasserstoffradikals, echte zusammengesetzte Alkalien sind«. Es muß deshalb angenommen werden, daß die Reaktion, die zum Produkt II führte, tatsächlich gemäß vorstehender Gleichung stattgefunden, daß sich aber die primär entstandene echte Base durch Umlagerung oder Spaltung in eine Pseudobase oder einen anderen neutralen Körper umgewandelt hat.

Aber auch die Eigenschaften einer Pseudobase zeigt das Reaktionsprodukt II nicht. Als solches müßte es durch wäßrige Salzsäure wieder zurückverwandelt werden in das Diphenylcarbamin-pyridiniumchlorid oder, da dieses in wäßriger Lösung nicht beständig ist, in seine Zersetzungsprodukte, nämlich Diphenylamin, salzsaures Pyridin usw. Statt dessen erleidet aber der Stoff durch Salzsäure eine Umsetzung, wie sie von Th. Zincke²⁾, W. König³⁾, neuerdings auch von J. Schenkel⁴⁾ und F. Reitzenstein⁵⁾ bei entsprechenden Pyridinderivaten beobachtet ist.

Th. Zincke hat das aus Dinitrochlorbenzol und Pyridin hergestellte Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid (I) mit Alkali behandelt und dabei ebenfalls ein Produkt von der Zusammensetzung, nicht aber den Eigenschaften einer quartären Base erhalten. Verfasser stellt die Behauptung auf (und stützt dieselbe durch eine größere Reihe ausführlicher Arbeiten), daß bei der Behandlung des genannten Chlorids mit Alkali neben dem Ersatz des Chlors durch Hydroxyl eine Sprengung des Pyridinkernes an der einfachen Stickstoffbindung erfolge, so daß das Alkaliprodukt die Konstitution II besitze:



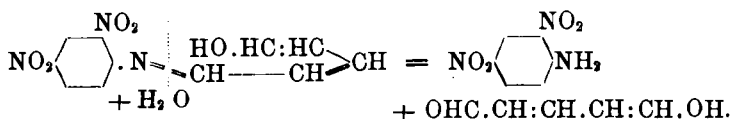
¹⁾ B. 32, 3109 [1899].

²⁾ A. 330, 361 [1904]; 333, 296 [1904]; 338, 107 [1905]; 339, 193 [1905].

³⁾ J. pr. [2] 69, 105 [1904]; 70, 19 [1904]. ⁴⁾ B. 43, 2598 [1910].

⁵⁾ J. pr. [2] 83, 97 [1911].

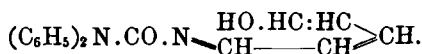
Der Beweis für diese Konstitution wird vor allem darin gesehen, daß der Stoff durch konzentrierte Salzsäure in folgender Weise hydrolytisch gespalten wird:



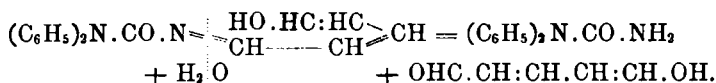
Es wird also hierbei in interessanter Reaktion auch die doppelte, vom Pyridin herstammende Stickstoffbindung gespalten, wobei einerseits der Stickstoff des früheren Pyridins am Benzolkern gebunden bleibt und mit diesem Dinitranilin bildet, während andererseits die frühere Kohlenstoffkette des Pyridins den ungesättigten Glutaconaldehyd, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, liefert. Letzteren hat Zincke nicht als solchen erhalten, sondern in Form von Derivaten, z. B. als Dianilid:



Bei Zutreffen der Annahme, daß die von Zincke festgestellte erstmalige Sprengung des Pyridinringes auch in unserem Falle eintritt, müßte unser Reaktionsprodukt II die Konstitution haben:



Der Stoff wäre demnach aufzufassen als ein Diphenylharnstoff, in dem die zwei Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe ersetzt sind durch das zweiwertige, von der Kohlenstoffkette des Pyridins gelieferte Radikal. Ein solcher Stoff müßte aber in weiterer Analogie zu Zinckes Reaktion bei der Hydrolyse auch an der doppelten Stickstoffbindung eine Spaltung erleiden, so daß als Spaltprodukte einerseits asymmetrischer Diphenylharnstoff zu erwarten war (dessen Amidogruppe den Stickstoff wieder dem früheren Pyridinkern entnommen haben mußte), andererseits der Glutaconaldehyd, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$:

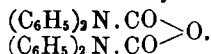


Die vorgenommene hydrolytische Spaltung verlief tatsächlich im erwarteten Sinne. Aus der sauren Lösung, die durch Kochen des Produktes mit Eisessig und konzentrierter Salzsäure erhalten war, fiel durch vorsichtiges Übersättigen mit Ammoniak der asymmetrische Diphenylharnstoff aus und konnte durch Schmelzpunkt usw. identifiziert werden. Im Filtrat, das mit Salzsäure angesäuert wurde, bildete sich auf Zusatz von Anilin in prachtvoll roten Krystallen das salzsaure Salz des Zinckeschen Dianilids, dessen Identität durch Schmelz-

punkt und Überführung in das Platindoppelsalz nachgewiesen werden konnte.

Hiernach ist die Frage der Einwirkung von Ätzkali auf Diphenylcarbamin-pyridiniumchlorid dahin aufgeklärt, daß zwei Produkte entstehen:

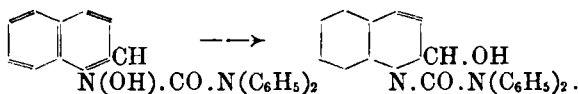
I. Das Diphenylcarbaminsäureanhydrid:



II. Das Diphenylharnstoffderivat:

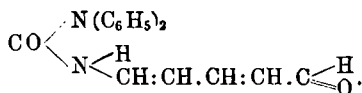


Nach obigen Erfahrungen betreffs des Einwirkens von Diphenylharnstoffchlorid auf Pyridin schien es von Interesse, den Einfluß desselben Chlorids auf Chinolin festzustellen. Zunächst gelang es nach der im experimentellen Teil geschilderten Methode ein entsprechendes Additionsprodukt herzustellen, ein Diphenylcarbamin-chinoliniumchlorid vom Schmp. 135—137°, das ein Platindoppelsalz (Schmp. 232°) ergibt. Als aber dieses Additionsprodukt wie das entsprechende Pyridinderivat unter Abkühlung mit Natronlauge behandelt wurde, zeigte sich eine völlig abweichende Einwirkung. Zunächst erwies sich die Bindung des Diphenylcarbamin-Radikals am Stickstoff als eine festere, so daß Diphenylcarbaminsäureanhydrid nicht entstand. Das Reaktionsprodukt war vielmehr ein einheitlicher Körper und zwar die wasserunlösliche Pseudobase, ein *C-Oxy-N-diphenylcarbamin-dihydrochinolin*, offenbar entstanden durch Umlagerung des primär gebildeten Chinoliniumhydroxyds in die entsprechende Pseudobase:



Es sei darauf hingewiesen, daß diese Pseudobase wie ihre folgenden Umwandlungsprodukte Chinolin-Abkömmlinge sind, deren Stick-

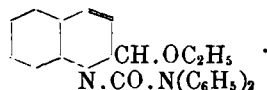
¹⁾ Neuerdings spricht sich W. Königs (J. pr. [2] 83, 412) dahin aus, daß bei der Entstehung von Zinckes rotem Alkaliprodukt nicht die einfache, sondern die doppelte Stickstoffbindung gespalten sei, so daß der Stoff nicht als Alkohol, sondern als Aldehyd aufzufassen ist. Bei Annahme dieser auch von Zincke für möglich gehaltenen Formulierung wäre unser Reaktionsprodukt II ebenfalls als Aldehyd, nämlich als das isomere Diphenylharnstoffderivat, aufzufassen:



stoff eine substituierte Säureamidgruppe trägt. Zugleich sind diese Stoffe als Harnstoff-Derivate aufzufassen, in denen der Stickstoff der einen Amidgruppe an Stelle der zwei Wasserstoffatome ein zweiwertiges cyclisches Radikal trägt.

Vorliegende Pseudobase wurde bisher nur als amorphes Pulver gewonnen und deshalb nicht analysiert. Ihre Natur wurde vor allem dadurch erwiesen, daß sie, mit 10-prozentiger Salzsäure gekocht, sich fast quantitativ wieder zurückverwandeln ließ in das Diphenylcarbammin-chinoliniumchlorid; ihre Zusammensetzung wurde festgestellt durch Analyse nachstehend beschriebener Derivate.

Die Natur solcher Pseudobasen kennen wir zunächst durch die Arbeiten von A. Hantzsch¹⁾ und H. Decker²⁾; mit ihren Umwandlungsprodukten machte uns vor allem letzterer Autor bekannt. Decker wies darauf hin, daß diese Basen beim einfachen Erwärmen mit Alkoholen reagieren und Äther geben. In Bestätigung unserer Ansicht über die Natur dieser Stoffreihe ging vorliegende Chinolinverbindung durch Kochen mit Äthylalkohol tatsächlich leicht in den entsprechenden Äthyläther, das *C*-Äthoxy-*N*-diphenylcarbammin-dihydrochinolin über:



Die dieser Formel entsprechende Zusammensetzung wurde, außer durch Elementaranalyse, auch durch eine Äthoxybestimmung nach Zeisel erwiesen.

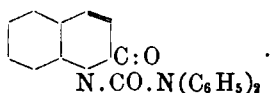
Ferner gelang die Bildung des entsprechenden Methyläthers. Durch einfaches Kochen mit Methylalkohol und Zusatz von Wasser fiel zunächst ein krystallisiertes Produkt aus, das nach der Zeisel-Bestimmung noch Anteile der Base enthielt. Als wir aber die Umsetzung des Diphenylcarbammin-chinoliniumchlorids durch methylalkoholische Lauge bewirkten, erhielten wir eine schön krystallisierte Substanz, die nach Analyse und Zeisel-Bestimmung der Zusammensetzung des *C*-Methoxy-*N*-diphenylcarbammin-dihydrochinolins völlig entsprach. Beide Äther wurden, gemäß den bisherigen Erfahrungen über das Verhalten dieser Stoffe, durch Kochen mit 10-prozentiger Salzsäure wieder leicht unter Abspaltung des Alkohols zurückverwandelt in das Diphenylcarbammin-chinoliniumchlorid.

Schließlich verdanken wir H. Decker die Kenntnis der Tatsache, daß bei derartigen Pseudobasen die $>\text{CH} \cdot \text{OH}$ -Gruppe leicht oxydiert wird (am besten durch rotes Blutlaugensalz) zur Ketogruppe $>\text{C} \cdot \text{O}$.

¹⁾ B. 32, 3117 [1899].

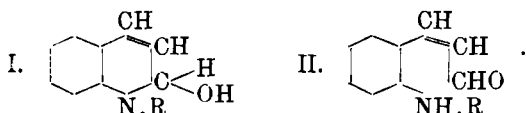
²⁾ B. 35, 2588 [1902].

Wir hätten auf diese Weise zu einem *N*-Diphenylcarbamin- α -chinolon gelangen müssen:



Die Bildung eines solchen Chinolons ist uns bisher nicht gelungen. Diese Tatsache wird begreiflich, da, wie auch A. Kaufmann und P. Strubin¹⁾ kürzlich bemerkten, die »quartären Salze der am stärksten mit negativen Gruppen substituierten Cyclaminbasen die beständigsten Pseudobasen geben.« Nach dieser Regel muß vorliegende Base, die eine negative Gruppe direkt am Stickstoff besitzt, relativ sehr beständig sein. Die Oxydationsversuche werden fortgesetzt.

Ergänzend muß hierzu bemerkt werden: Vorstehende Chinoliniumverbindung ist als »Pseudobase«, als ein Oxydihydrochinolin-Derivat aufgefaßt worden, hauptsächlich nach den von Decker über derartige Stoffe mitgeteilten Angaben. Gewisse Reaktionen dieser Körperklasse aber, z. B. ihre leichte Umwandlung durch Alkohole in die entsprechenden »Alkoholate«, vereinen sich schlecht mit ihrem Charakter als Carbinole. Es ist deshalb bereits von verschiedenen Autoren (von Roser, J. Gadamer, A. Reißert und A. Kaufmann) neben Deckers Oxydihydrobase (I) die Konstitution einer Aldehydbase (II) mit geöffnetem Pyridin-Ring angenommen worden, welche letzterer hauptsächlich mehrere Reaktionen leicht erklärlich machen würde:



J. Gadamer²⁾ ist der Ansicht, daß »die Pseudoammoniumbasen sowohl in der Aldehyd- resp. Keton-, als auch in der Carbinol-Formel reagieren können.« Seine Meinung geht also dahin, daß »es sich hier um eine eigenartige Tautomerie handelt«. A. Kaufmann und P. Strubin³⁾ sprechen sich dagegen dahin aus, daß »das aus der primären Ammoniumbase entstehende Carbinol (I) sich allmählich in das isomere Aldehydamin (II) umlagert«.

Diese noch unaufgeklärten Fragen verbieten es vorläufig, das Verhalten des aus Diphenylharnstoffchlorid und Pyridin entstandenen quartären Ammoniumchlorids gegen Ätzkalkali endgültig zu vergleichen mit dem Verhalten der entsprechenden Chinolinverbindung. In ersterem Falle erscheint eine Öffnung des Pyridinringes gewiß, in

¹⁾ B. 44, 686 [1911].

²⁾ Ar. 213, 22 [1905].

³⁾ B. 44, 681 [1911].

letzterem Falle noch unbestimmt, wenn auch für gewisse Reaktionen sehr wahrscheinlich. Jedenfalls aber zeigen sich beide Produkte sehr verschieden: Das Chinolinderivat wird durch Kochen mit 10-proz. Salzsäure leicht zurückverwandelt in das frühere Chinoliniumchlorid, während die zweifellos aufgespaltene Pyridinverbindung durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure eingreifend veränderte Umwandlungsprodukte ergibt. Es entspricht diese Aufspaltung des Pyridinderivates der auch kürzlich von Reitzenstein ¹⁾ geäußerten Meinung, daß der Pyridinring wohl auffallend widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel ist, sonst aber in einer wachsenden Zahl von Fällen eine Aufspaltung erkennen läßt.

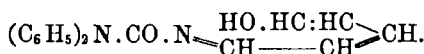
Experimenteller Teil.

Diphenylcarbamin-pyridiniumchlorid.

Die Darstellung dieses Salzes geschah nach der von J. Herzog ²⁾ mitgeteilten Methode; jedoch brauchte das Produkt für vorliegende Zwecke nicht gereinigt zu werden. Wir lösten deshalb 30 g Diphenylharnstoffchlorid in der Kälte in 36 g Pyridin. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank wurde der erhaltene Krystallbrei auf einem Tonteller getrocknet und direkt zur Weiterverarbeitung verwendet.

Behandlung des Diphenylcarbamin-pyridiniumchlorids mit Natronlauge.

4 g fein verriebenes Diphenylcarbamin-pyridiniumchlorid wurden unter Umschwenken in eine auf 0° gekühlte Mischung von 12.8 ccm $\frac{1}{1}$ -Natronlauge und 110 ccm Wasser gegeben, und das Ganze ca. 15 Minuten unter Umschütteln stehen gelassen. Der in reichlichen Mengen gebildete Krystallbrei wurde abgesaugt und in ca. 50—60 ccm heißem Methylalkohol gelöst. Nach 24-stündigem Stehen hatten sich Krystalle abgeschieden, die aus Benzol in langen feinen, sehr voluminösen Nadeln vom Schmp. 189° auskrystallisierten: Das im theoretischen Teil als Reaktionsprodukt II bezeichnete Diphenylharnstoff-Derivat von der Formel:



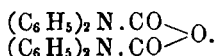
0.1020 g Sbst.: 0.2756 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.1170 g Sbst.: 9.6 ccm N (12°, 758 mm).

C₁₈H₁₆N₂O₂. Ber. C 73.97, H 5.47, N 9.58.
Gef. » 73.69, » 5.483, » 9.7.

¹⁾ J. pr. [2] 83, 111 [1911].

²⁾ B. 40, 1831 [1907].

Aus der methylalkoholischen Mutterlauge von Reaktionsprodukt II schieden sich innerhalb weiterer 24 Stunden neue Krystalle aus, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, gelb gefärbte derbe Nadeln vom Schmp. 121—123° ergaben: Das als Reaktionsprodukt I bezeichnete Diphenylcarbaminsäureanhydrid von der Formel:



0.1310 g Sbst.: 0.3680 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.1106 g Sbst.: 7.3 ccm N (26°, 757 mm).

C₂₆H₂₀N₂O₃. Ber. C 76.47, H 4.90, N 6.86.
Gef. » 76.61, » 5.243, » 7.3.

Identifizierung des Diphenylcarbaminsäureanhydrids durch Spaltung mit alkoholischem Ammoniak.

1 g des Reaktionsproduktes I wurde mit 8 ccm frisch bereitetem alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr ca. 40 Minuten in siedendem Wasser erhitzt, bis sich im kalten Teile des Rohres Krystalle (wahrscheinlich diphenylcarbaminsaures Ammonium) abschieden. Nach dem Erkalten bildeten sich in der alkoholischen Lösung gleichfalls Krystalle, die sich durch Verbrennung und Schmelzpunkt (Schmp. 187—188°) als das Amid der Diphenylcarbaminsäure, nämlich als asymmetrischer Diphenylharnstoff, charakterisieren ließen.

0.1194 g Sbst.: 0.3210 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1110 g Sbst.: 13.06 ccm N (15°, 748 mm).

C₁₃H₁₂N₂O. Ber. C 73.51, H 5.71, N 13.23.
Gef. » 73.32, » 5.62, » 13.5.

Untersuchung des Reaktionsproduktes II und Gewinnung des Zinckeschen salzsauren Dianilids.

Analog dem von Zincke¹⁾ mitgeteilten Verfahren wurde eine Mischung von 0.5 g Reaktionsprodukt (II), 20 g Eisessig und 20 g 38-proz. Salzsäure bis zur Lösung erhitzt, darauf noch ca. 20 Minuten bei ganz kleiner Flamme erwärmt, bis die zuerst gelbbraune Farbe der Lösung in rötlich überging. Nachdem nunmehr noch 40 ccm Wasser und unter sehr starker Kühlung Ammoniak im Überschuß zugefügt worden war, schieden sich sofort Krystalle aus, die sich als Diphenylharnstoff charakterisieren ließen, während die Mutterlauge, mit Salzsäure wieder angesäuert und mit frisch destilliertem Anilin versetzt, rotbraune Krystalle lieferte. Letztere ergaben, in heißen Methylalkohol aufgelöst, auf Zusatz von einem Tropfen Salzsäure die prachtvoll roten Nadeln des Zinckeschen salzsauren Dianilids, dessen Identität wir durch

¹⁾ A. 333, 309 [1904].

Schmelzpunkt und Überführung in das Platindoppelsalz (rotbraune Nadeln, Schmp. 179—180°) nachweisen konnten.

Stickstoffbestimmung des salzsauren Dianilids.

0.0797 g Sbst.: 6.6 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{17}H_{16}N_2, HCl$. Ber. N 9.83. Gef. N 9.672.

Bemerkt muß hierzu werden, daß die Gewinnung beider Produkte, des asymmetrischen Diphenylharnstoffs wie des Dianilids, aus derselben Lösung nur schwierig gelingt; denn durch den Ammoniak-Zusatz leidet augenscheinlich der Zinckesche Glutaconaldehyd. Deshalb erhält man letzteren am besten, indem man zu der sauren Lösung sofort Anilin hinzusetzt, worauf sich das salzsaure Dianilid reichlich in schönen roten Nadeln abscheidet.

Diphenylcarbamin-chinoliniumchlorid.

Zur Darstellung wurde zunächst eine kalt gesättigte Lösung des Diphenylharnstoffchlorids in Chinolin bereitet. (Dazu werden am besten 9 Tle. Chlorid zu 20 Tln. Base gegeben.) Blieb diese Lösung in gut verschlossener Flasche dem Licht, womöglich direktem Sonnenlicht, ausgesetzt, so zeigten sich nach ca. 6 Tagen in der stark geröteten, fluorescierenden Flüssigkeit vereinzelte Krystalle, nach etwa 3 Wochen reichliche Mengen des Reaktionsproduktes. Dieses Rohmaterial, auf einem Tonteller von überschüssigem Chinolin befreit, besaß nach der Analyse einen weit höheren Chlorgehalt als einem Diphenylcarbamin-chinoliniumchlorid zukommt. Wahrscheinlich war das erwartete Additionsprodukt noch durch nebenher gebildetes salzsaures Chinolin verunreinigt. Eine Reinigung war deshalb notwendig, die sich durch Umkrystallisieren aus 10-proz. Salzsäure leicht ausführen ließ. Es resultierten dabei schöne, rötliche Krystalle vom Schmp. 135—137°, deren Analyse nunmehr für das Diphenylcarbamin-chinoliniumchlorid zutreffende Werte ergab.

I. 0.1078 g Sbst.: 7.2 ccm N (16°, 763 mm). — II. 0.1756 g Sbst.: 11.6 ccm N (14°, 770 mm). — III. 0.1902 g Sbst.: 0.0780 g Chlorsilber. — IV. 0.1448 g Sbst.: 0.0560 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{29}H_{17}N_2OCl$:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
N 7.78	7.81	7.87	—	—
Cl 9.82	—	—	10.14	9.56

Zur Charakterisierung des Salzes wurde ein Platindoppelsalz hergestellt durch Zusatz von Platinchlorid zur wäßrigen Lösung des Chlorids. Es bildeten sich hierbei gelbe Krystalle, die zwecks Reinigung mehrmals mit heißem Alkohol ausgekocht wurden. Schmp. 232°.

Platinbestimmung:

0.2114 g Sbst.: 0.0396 g Pt.

$(C_{29}H_{17}N_2OCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 18.412. Gef. Pt 18.733.

C-Oxy-*N*-diphenylcarbamin-dihydrochinolin, *C*-Äthoxy-*N*-diphenylcarbamin-dihydrochinolin
und *C*-Methoxy-*N*-diphenylcarbamin-dihydrochinolin.

Zur Darstellung der Pseudobase wurde das Diphenylcarbaminchinoliniumchlorid in Wasser gelöst und $\frac{1}{1}$ -Natronlauge vorsichtig bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugegeben. Der hierbei ausgefallene voluminöse Niederschlag ergab, auf einem Tonteller getrocknet, ein rötlichweißes, amorphes Pulver. Dieses amorphe Material konnten wir bisher ohne Veränderung des chemischen Charakters nicht in kristallisierten Zustand überführen. Denn durch Benzol, Toluol, Benzin usw. erhielten wir überhaupt keine Krystalle, während wir durch Behandeln mit Methyl- und Äthylalkohol wohl eine Krystallisation herbeiführten; jedoch zeigten die so gewonnenen Krystalle nicht mehr die Zusammensetzung der Pseudobase, sondern die ihres Methyl- bzw. Äthyläthers. Die amorphe Pseudobase wurde, wie oben erwähnt, nur verwendet zur Rückverwandlung in das Chlorid (durch Kochen mit Salzsäure), welches wieder das charakteristische Platindoppelsalz lieferte. Der Äthyläther der Base bildet lange, schwach gelbliche Nadeln und schmilzt nach langsamem Erhitzen bei 190—192°, nach schnellem Erhitzen bei 195°. Der Methyläther krystallisiert in schönen gelblichen Nadeln vom Schmp. 160—162°.

Analyse des Äthyläthers: 0.1756 g Sbst.: 0.499 g CO₂, 0.0952 g H₂O.
— 0.1404 g Sbst.: 9.5 ccm N (15°, 758 mm).

C₂₄H₂₂N₂O₂. Ber. C 77.77, H 6.00, N 7.58.
Gef. » 77.5, » 6.06, » 7.90.

Zeisel-Bestimmung: 0.1604 g Sbst. gaben 0.0950 g Jodsilber.
Ber. C₂H₅O 12.15. Gef. C₂H₅O 11.35.

Analyse des Methyläthers: 0.1444 g Sbst.: 0.4090 g CO₂, 0.0694 g H₂O.
— 0.1586 g Sbst.: 11 ccm N (14°, 752 mm).

C₂₃H₂₀N₂O₂. Ber. C 77.46, H 5.66, N 7.88.
Gef. » 77.24, » 5.37, » 8.07.

Zeisel-Bestimmung: 0.2132 g Sbst. gaben 0.1498 g Jodsilber.
Ber. CH₃O 8.7. Gef. CH₃O 9.2.