

141. J. Halberkann:
Essigsäure-Derivate des *p*-Anisidins.

(Eingegangen am 11. März 1921.)

Nachfolgende Versuche wurden begonnen, um das zu anderen Zwecken benötigte *N*-Methyl-*p*-anisidin darzustellen, und da die Angaben von Bischoff vermuten ließen, daß beim raschen Erhitzen von *p*-Äthoxyphenyl-glycin¹⁾ und von Phenyl-glycin²⁾ auf höhere Temperatur reichliche Mengen der methylierten Basen entstanden waren. Die gleiche Behandlung des *p*-Methoxyphenyl-glycins ergab aber, daß sich Methyl-anisidin so nicht gewinnen ließ, es bildete sich vielmehr fast quantitativ das Piperazin, während die unter geringer Kohlensäure-Abspaltung daneben auftretende sekundäre Base sich mit einem Mol Glycin zum methylierten Glycin-amid kondensierte; möglicherweise ist die Kohlensäure-Abspaltung der sekundäre Prozeß, so daß die methylierte Verbindung aus dem Essigsäure-Glycinamid hervorgeht. Wird die Schmelze höher erhitzt, dann destilliert, von 280° an beginnend, ein bernsteingelbes Öl, unter Zurücklassen von Teer und reichlich Kohle, das sich als fast reines *p*-Anisidin kennzeichnen ließ.

Nach Vater³⁾ bildet das *p*-Anisyl-glycin kugelige Aggregate, die, auf 200° erhitzt, ohne zu schmelzen sich zersetzen und mit Eisenchlorid eine blutrote Farbe geben, Angaben, die sich als irrig erwiesen und aus der Literatur zu streichen sind. Zur Herstellung des in Tafeln oder Nadeln krystallisierenden Glycins ist ein direktes Verschmelzen von Chlor-essigsäure mit Anisidin nicht ratsam, da hierbei ein Gemisch von Substanzen resultiert, das kaum oder nur mühselig zu entwirren ist; gute Ausbeuten ergibt kurzes Erhitzen mit Natriumacetat und wenig Wasser⁴⁾. Schon bei seinem Schmelzpunkte, 154—157°, besonders etwas oberhalb desselben, erleidet das Glycin unter Wasserabgabe Zersetzung. Es reduziert in der Hitze Silber- und Quecksilbersalze unter Blauviolett- bis Violettfärbung der Lösung; ähnliche Färbungen geben Bromwasser und Eisenchlorid in der Kälte. Der Glycin-äthylester, Schmp. 57—58°, verhält sich der Säure ähnlich, während die Acetylverbindungen beider weder reduzieren noch Färbungen hervorrufen. Das Glycin, dessen Lösungen durch

¹⁾ C. A. Bischoff und O. Nastvogel, B. **22**, 1789 [1889].

²⁾ C. A. Bischoff und A. Hausdörfer, B. **25**, 2271 [1892].

³⁾ H. Vater, J. pr. [2] **29**, 294 [1884].

⁴⁾ C. A. Bischoff und O. Nastvogel, B. **22**, 1787 [1889], besser A. Hausdörfer, B. **22**, 1799 [1889].

Kupfersulfat grün gefärbt werden, zeigt sehr schön die Reaktion auf Glykokoll mittels Natriumhypobromits¹⁾.

Beim Zusammenschmelzen molekularer Mengen Anisyl-glycin und Anisidin bildet sich neben wenig lmid das bei 134° schmelzende Anisyl-glycin-anisidid, das auch aus Anisidin und ω -Chlor-acetanisidid bereitet werden kann. Einwirkung von heißem Ammoniak auf die eben genannte Chlorverbindung ergibt nur das sekundäre und daneben das tertiäre, nicht aber das primäre Amin²⁾, das wahrscheinlich über Anisidin-oxalester darstellbar ist. Läßt man 2—3 Mol. Natriumäthylat auf ω -Chlor-acetanisidid in der Kälte in alkoholischer Suspension einwirken, dann entsteht Dianisyl- α, γ -diacipiperazin, in vielmal besserer Ausbeute jedoch durch Erhitzen des Glycins etwas über seinen Schmelzpunkt, wobei intermediär die Bildung von Anisyl-glycin-*N*-essigsäure-anisidid anzunehmen ist; letzteres kann aus dem Piperazin durch Kochen der alkoholischen Aufschwemmung mit 1 Mol. Kaliumhydroxyd dargestellt werden und geht beim Erhitzen leicht wieder in das Piperazin über, wobei unter geringem Zerfall Anisyl-glycin-*N*-methyl-anisidid auftritt. Da dessen Identifizierung wegen der geringen Menge nicht möglich war, wurde der Beweis auf anderem Wege zu führen versucht. Verschmelzen von *N*-Methyl-anisidin mit Anisyl-glycin ergab gleichfalls nur wenig, aber das gleiche Produkt; ein dritter Weg jedoch führte zum Ziele, nämlich Zusammenschmelzen von *N*-Methyl- ω -chlor-acetanisidid mit 2 Mol. Anisidin.

Bei der Bereitung des Anisyl-glycins bleibt stets ein Teil des Anisidins unverändert, da sich eine gewisse Menge der bei 122—123° schmelzenden Di-essigsäure-Verbindung bildet, die mit 1 Mol. Wasser krystallisiert (Schmp. 95—96°) und hauptsächlich bei Verwendung von 3 Mol. Anisidin und 2 Mol. Chlor-essigsäure entsteht. Beim Verschmelzen dieser Di-essigsäure mit Anisidin erhält man ein Gemisch, neben dem Dianisidid sowohl das Monoanisidid als auch infolge geringer Kohlensäure-Abgabe des letzteren *N*-Methyl-anisyl-glycin-anisidid, das mit dem bereits erwähnten Anisyl-glycin-*N*-methyl-anisidid isomer ist und gleichfalls beim Erhitzen von Anisyl-glycin mit ω -Chlor-acetanisidid in geringer Menge gebildet wird. Das Monoanisidid — *N*-Essigsäure-anisyl-glycin-anisidid, isomer mit dem oben genannten Anisyl-glycin-*N*-essigsäure-anisidid —, liefert beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid Dianisyl- α, δ -diacipiperazin, das mit der eingangs erwähnten α, γ -Diketo-Verbindung isomer ist.

¹⁾ Engel, C. r 80, 1168; Mercks Reagenzien-Verzeichnis 1916, 113.

²⁾ Entsteht nach neueren Versuchen mit Ammoniak in der Kälte.

Die Lösung des α, δ -Diacipiperazins in konz. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid tief-grün gefärbt, die anderen Di-essigsäure-Derivate nehmen dabei, teils unter raschem Farbenwechsel, eine violettblaue bis blaue Farbe an. Ganz anders verhalten sich dagegen die Abkömmlinge des Glycins, die entweder nicht färben oder eine rote Farbe hervorrufen.

Versuche.

[(Methoxy-4-phenyl)-amino]-essigsäure
(*N-p*-Anisy¹-glycin), $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.

20 g *p*-Anisidin, 33 g essigsäures Natrium und 4 ccm Wasser werden auf dem Wasserbade verflüssigt und 14.5 g Chlor-essigsäure zugefügt, nach deren Lösen die Mischung homogen wird und alsbald Kochsalz auszuschcheiden beginnt. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen wird der kalten, bräunlichen Lösung Kalilauge im Überschuß zugefügt, *p*-Anisidin durch Äther entfernt, mit Salzsäure stark angesäuert, das tertiäre Amin durch wiederholtes Ausäthern beseitigt, und mit Stangenkali, schließlich mit verd. Kalilauge kongo-neutralisiert, worauf die Hauptmenge der Verbindung in fast farblosen, feinen Nadelwarzen ausfällt. Aus dem Filtrat erhält man durch weiteres Absättigen und Einengen noch etwas Amin. Aus Essigester-Benzin farblose, derbe, verzweigte, in Rosetten vereinigte Nadeln, ähnlich aus anderen organischen Lösungsmitteln; aus Wasser, das sich zum Umkrystallisieren am besten eignet, dünne, unregelmäßig-rechteckige, teils durcheinander gewachsene Täfelchen. Schmelzpunkt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 154—157° u. Zers. (Wasserabgabe). Die sich fettig anführende Substanz färbt sich in Lösung und am Lichte mehr oder weniger schnell gelb bis braun, ebenfalls beim Erhitzen auf 100°. Sehr leicht in Essigsäure (erst bräunlich, später violett), verdünnten Säuren und Alkalien; leicht in Aceton, Alkohol, Chloroform (schnell rotbraun), heißem Wasser; schwer löslich in Äther und Essigester (heiß reichlich), Benzol und Wasser; unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

0.0919 g Subst.: 0.2037 g CO_2 , 0.0521 g H_2O . — 0.1013 g Subst.: 0.2221 g CO_2 , 0.0566 g H_2O . — 0.1651 g Subst.: 11.2 ccm N (23°, 771 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (181.1). Ber. C 59.66, H 6.12, N 7.74.
Gef. » 60.19, 59.81, » 6.34, 6.25, » 7.94.

Die Substanz löst sich in Wasser mit stark saurer Reaktion. Bromwasser färbt diese Lösung blauviolett unter Auftreten einer starken blauen Fluorescenz, die durch Ammoniak in grün übergeht unter Rot- bzw. Mißfarbigwerden der Flüssigkeit. Eisenchlorid gibt eine blauviolette, später violettrote Farbe. Silbernitrat wird unter schwacher Spiegelbildung in der Hitze

reduziert, wobei die Flüssigkeit blauviolett, nachher mehr rot wird. Kaliumpermanganat wird unter Rotfärbung der Lösung reduziert. Mercurio-, wie auch Mercurinitrat geben weiße Fällungen, die beim Erhitzen in Lösung gehen, aber fast augenblicklich erfolgt Reduktion unter Blauviolett- bis Rotfärbung der Lösung. Mercurichlorid ruft erst nach längerem Stehen einen Niederschlag hervor: gelbe, körnige Kryställchen neben gekreuzten, farnartig-gezackten Nadeln, wobei kongosaure Reaktion auftritt. Mit Triketohydrinden¹⁾ entsteht keine Färbung. Die wäßrige Lösung der Substanz zeigt auf Zusatz alkalischer Bromlösung ein schnell wechselndes Farbenspiel: gelb, grün, braunrot, braun und allmählich erfolgt von der Oberfläche her Vertiefung zu dunkel-braunrot. Setzt man der Lösung vor Zufügen der Hypobromitlauge einen Tropfen Phenol zu, so färbt sie sich über grün schnell bräunlichgelb, alsbald bilden sich von der Oberfläche her blaue Schlieren, die je nach dem Bromgehalt eine zeitlang verschwinden, aber schließlich färbt sich die gesamte Flüssigkeit prächtig blau, die nach längerem Stehen einer violetten, schließlich roten Farbe Platz macht²⁾. Die wäßrige Lösung des Amins, die mit Kobalt- und Nickelsalzen keine Farbänderungen gibt, wird durch Spuren Kupfersulfat intensiv grün, und nach längerem Stehen scheiden sich aus der kongosauer gewordenen Lösung Kryställchen ab. Ammoniak färbt die grüne Lösung anfangs rosa, allmählich geht die Farbe über violett in tiefviolettblau über, noch später scheidet sich ein dunkler, aus mikroskopisch kleinen, locker aneinander hängenden Körnern bestehender Niederschlag ab.

Kupfersalz: Dargestellt durch Kochen der Lösung mit angeschlammtem Kupfercarbonat. Das aus dem Filtrat isolierte Salz bildet ein matt-dunkelgrünes Pulver, das aus gelbgrünen, feinsten, in Doppelfächern angeordneten Nadelchen besteht.

0.2131 g Subst.: 0.0395 g CuO (verascht).

(C₉H₁₀O₃N)₂Cu (423.8). Ber. Cu 15.0. Gef. Cu 14.81.

Zinksalz: Wie das Kupfersalz hergestellt, bildet farblose, glänzende, derbe, prismatische, in Drusen angeordnete Nadelchen, die wie das Kupfersalz wasserfrei und in Wasser sehr schwer löslich sind.

0.3118 g Subst.: 0.0587 g ZnO (über ZnS).

(C₉H₁₀O₃N)₂Zn (425.6). Ber. Zn 15.36, Gef. Zn 15.12.

[(Methoxy-4-phenyl)-acetyl-amino]-essigsäure,
CH₃O.C₆H₄.N(CO.CH₃)CH₂.COOH.

Obige Verbindung wurde in der doppelt-molekularen Menge Essigsäure-anhydrid gelöst, einige Zeit erhitzt und in Sodawasser gegossen. Aus dem Filtrat schied reichlich Salzsäure fast farblose, derbe, wetzsteinartige, in Rosetten vereinigte, meist büschelig ver-

¹⁾ Triketohydrinden-Hydrat (*Ninhydrin*) gibt mit Eiweißstoffen und deren Abbauprodukten einschließlich α-Amino-säuren beim Kochen der Lösungen blaue bis blauviolette Farbe. Abderhalden-Schmidt und Ruhemann, Mercks Reagenzien-Verzeichnis 1916, 1 und 351.

²⁾ Engel, l. c.

zweigte Nadeln aus, die aus Alkohol beim Erkalten ebenso krystallisieren; Schmp. 185°. Leicht löslich in Alkalien, Essigsäure und Aceton, schwer in Essigester, sehr schwer in Alkohol, (heiß reichlich) Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in verd. Säuren, Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

0.1594 g Sbst.: 8.60 ccm N (22°, 763 mm).

$C_{11}H_{13}O_4N$ (223.2). Ber. N 6.28. Gef. N 6.27.

Eisenchlorid, Bromwasser und Hypobromit-Lösung mit oder ohne Phenol geben keine Färbungen. Silbernitrat, wie auch Mercurio- und Mercurinitrat werden nicht reduziert. Die Farbe einer Kupfersulfatlösung wird nicht verändert, und Ammoniak färbt diese normal blau.

[(Methoxy-4-phenyl)-amino] [essigsäure-äthylester],
 $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$.

20 g *p*-Anisidin, 10 g chlor-essigsäures Äthyl ($\frac{1}{2}$ Mol.) und 20 g Essigester werden 5 Stdn. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung scheidet alsbald salzsaures *p*-Anisidin ab und färbt sich allmählich tiefrot. Nach dem Erkalten wird mit 250 ccm Äther versetzt, eisgekühlt und abgesaugt. Das Filtrat wird mit Sodalösung, die gelbe Farbe annimmt und stark blau fluoresciert, gewaschen, dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Auszüge mit Äther gereinigt und ihnen nach Zusatz von Soda die Substanz mit Äther wieder entzogen. Der Rückstand des Äthers, ein rotbrauner Krystallbrei, wird auf Ton gestrichen und die fast farblosen Krystalle umkrystallisiert: aus siedendem Wasser 1:100 beim schnellen Abkühlen farblose, derbe, kleine, glänzende, teils vierkantige Prismen, aus Alkohol lange, rechteckige Platten, aus Ligroin dicke, tafelige Prismen. Schmp. 57—58°. In allen organischen Lösungsmitteln, auch in Schwefelkohlenstoff und in verdünnten Säuren sehr leicht, schwer löslich in Wasser und Petroläther. in letzterem heiß reichlich.

0.1020 g Sbst.: 0.2373 g CO_2 , 0.0657 g H_2O . — 0.1552 g Sbst.: 9.65 ccm N (24°, 769 mm).

$C_{11}H_{15}O_3N$ (209.2). Ber. C 63.11, H 7.23, N 6.70.

Gef. » 63.47, » 7.21, » 6.79.

Auch über Schwefelsäure verschmiert der Ester allmählich und wird tiefschwarz. Die wäßrige Lösung der Substanz, die sich beim Umkrystallisieren leicht rötlich färbt, gibt mit Eisenchlorid eine rot- bis blaviolette Farbe. Gegen Mercurio-, Mercuri- (in der Kälte ohne Fällung) und Silbernitrat in der Hitze und gegen Natriumhypobromit verhält sich der Ester wie die Säure. Bei Anwendung von Phenol bei letzterem Reagens bilden sich alsbald von der Oberfläche her blaue Schlieren, jedoch färbt sich die Gesamt-Flüssigkeit nur braunrot, nicht blau. Bromwasser erzeugt nur geringe

Violettfärbung, die durch Ammoniak über gelbgrün mißfarbig bräunlich wird. Die Farbe einer Kupfersulfat-Lösung wird nicht verändert.

[(Methoxy-4-phenyl)]-acetyl-amino-[essigsäure-äthylester]
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Obiger Ester löst sich in der doppelt-molekularen Menge Essigsäure-anhydrid unter Erwärmen auf. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade wird die Essigsäure mit Bicarbonat-Lösung beseitigt, das Öl in Äther aufgenommen, dieser mit salzsäure-haltigem Wasser geschüttelt, getrocknet und mit Kohle entfärbt. Die Substanz bildet ein farbloses beständiges Öl, das sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löst. Eisenchlorid gibt keine Färbung.

0.1735 g Subst.: 8.6 ccm N (24°, 777 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ (251.2). Ber. N 5.58. Gef. N 5.82.

[(Methoxy-4-phenyl)-amino]-[essigsäure-amid],
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$,

entsteht beim Erhitzen des Esters mit alkoholischem Ammoniak im Rohr bei 100°. Beim Verdünnen mit Wasser fällt es ölig aus, erstarrt aber auf Eis. Nach zweckentsprechender Reinigung aus Petroläther große, farblose Nadeln, aus verd. Alkohol cholesterin-artige Tafelchen oder Nadelchen, die bei 146—147° schmelzen und in den meisten organischen Flüssigkeiten leicht löslich sind. Verdünnte Säuren lösen gleichfalls leicht; Eisenchlorid färbt die alkoholisch-wässrige Lösung violettrot.

0.0665 g Subst.: 8.9 ccm N (22°, 769 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (180.2). Ber. N 15.55. Gef. N 15.69.

[Chlor-essigsäure]-[(methoxy-4-phenyl)-amid],
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$.

Eine kalte Lösung von 20 g *p*-Anisidin in 150 ccm trockenem Benzol wurde tropfenweise mit einem Gemisch aus 9.2 g Chloracetylchlorid ($\frac{1}{2}$ Mol.) und 50 ccm Benzol unter Rühren und Kühlhalten versetzt. Das Filtrat schied nach dem Einengen auf Zusatz von Petroläther die gelöste Substanz aus, deren Hauptmenge auf dem Filter verbleibt, dessen Inhalt getrocknet, mit Wasser angeschlämmt und nach Zufügen von Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion einige Zeit geschüttelt wird. Das Ungelöste wird nebst dem aus Benzol erhaltenen Anteil erst aus 50 proz., schließlich aus reinem Alkohol umkrystallisiert. Aus verd. Alkohol schnell abgeschieden: farblose, glänzende, rechteckige Blättchen; aus Alkohol anfangs lange Nadeln, die allmählich zu rhombischen Nadeln auswachsen. Schmp. 121°.

Leicht löslich in Aceton, Essigester, Essigsäure, Chloroform, heißem Alkohol und heißem Benzol, mäßig bis schwer löslich in Äther, Benzol, Alkohol und kochendem Wasser, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Wasser, verd. Säuren und Petroläther. Eisenchlorid färbt eine alkoholisch-wäßrige Lösung nicht. Die Substanz ruft starkes Jucken hervor und reizt heftig zum Niesen.

0.0978 g Sbst.: 0.1938 g CO₂, 0.0451 g H₂O. — 0.2073 g Sbst.: 12.8 cem N (25°, 778 mm). — 0.2246 g Sbst.: 0.1604 g AgCl.

C₉H₁₀O₂NCl (199.6). Ber. C 54.13, H 5.05, N 7.02, Cl 17.77.
Gef. » 54.06, » 5.16, » 7.24, » 17.67.

Triglykolamidsäure-tris-[(methoxy-4-phenyl)-amid],
(CH₃O.C₆H₄.NH.CO.CH₂)₃N.

Die gepulverte Chlorverbindung wird mit der 5-fachen Menge Ammoniaklösung (D. 0.910) auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler erhitzt, wobei sie allmählich trübe zusammenfließt. Nach 3 Stdn. wurde mit Alkohol aufgenommen, einige cem Ammoniakflüssigkeit zugegeben und der Alkohol wieder verjagt. Das in der Kälte völlig abgeschiedene Produkt wird aus wenig Alkohol einigemal umkrystallisiert: In Drusen angeordnete, farblose, glänzende, rechteckige Täfelchen mit abgeschrägten Ecken und Kanten, Schmp. 205°. In Aceton, Chloroform, Essigsäure sehr leicht, in Essigester leicht, in Alkohol, Benzol sehr schwer löslich, unlöslich in Äther, Petroläther, Wasser, verd. Säuren und Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt, Wasser bringt die Färbung zum Verschwinden.

0.0583 g Sbst.: 0.1370 g CO₂, 0.0312 g H₂O. — 0.1017 g Sbst.: 9.7 cem N (20°, 761 mm).

C₂₇H₃₀O₆N₄ (506.4). Ber. C 64.01, H 5.97, N 11.07.
Gef. » 64.11, » 5.99, » 11.13.

Diglykolamidsäure-bis-[(methoxy-4-phenyl)-amid],
(CH₃O.C₆H₄.NH.CO.CH₂)₂NH.

Dieses Imin, das neben obiger Nitrilbase in untergeordnetem Maße entsteht, befindet sich in der ersten alkoholischen Mutterlauge, aus der es, nach Zusatz von Wasser bis zur starken, milchigen Trübung in Blättern krystallisiert. Nach wiederholtem Lösen und Abscheiden wird in kochendem Wasser gelöst, aus dem beim Abkühlen farblose, glänzende, unregelmäßig geformte Blätter ausfallen, Schmp. 141°. Die Löslichkeit ist ähnlich der der Nitrilbase, nur in Alkohol ist sie löslicher wie auch in kochendem Wasser. Die alkoholische, nicht wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Durch Kupfersulfat wird die alkoholische Lösung grün, und nach

Zusatz von Natronlauge geht die Kupferverbindung mit blauer Farbe in Lösung.

0.0967 g Sbst.: 0.2228 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.0775 g Sbst.: 8.25 ccm N (17°, 756 mm).

C₁₈H₂₁O₄N₃ (343.3). Ber. C 62.94, H 6.17, N 12.24.
Gef. » 62.86, » 6.12, » 12.46.

[(Methoxy-4-phenyl)-amino]-[essigsäure-(methoxy-4'-anilid)], CH₃O.C₆H₄.NH.CH₂.CO.NH.C₆H₄.OCH₃.

Molekulare Mengen *p*-Anisidin und *p*-Anisidino-essigsäure werden gemischt und 2 Stdn. auf 135° erhitzt, der Krystallkuchen mit Äther zerrieben und mit reichlich Äther und Sodalösung einige Zeit geschüttelt, das Ungelöste mit Äther ausgewaschen und aus Benzol oder Wasser krystallisiert. Farblose, glänzende, rechteckige Blätter, Schmp. 134°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester und Essigsäure (bald blaviolett, dann langsam violettrot, schließlich mißfarbig), mäßig löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, heißem Wasser, verd. Säuren, unlöslich in Benzin. Aus Alkohol lange, flache, sternförmig angeordnete Nadelchen.

0.1033 g Sbst.: 0.2555 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.1526 g Sbst.: 12.95 ccm N (24°, 776 mm).

C₁₆H₁₈O₃N₂ (286.2). Ber. C 67.11, H 6.38, N 9.79.
Gef. » 67.48, » 6.26, » 9.96.

Die mit Eisenchlorid versetzte alkoholische Lösung nimmt nach dem Verdünnen mit Wasser blaviolette, dann schmutzig-violettrote Farbe an; mit der Färbung tritt eine violettblaue, in starker Verdünnung blau erscheinende Fluoreszenz auf. Bromwasser, besser Bromdämpfe färben eine wäßrige Anschüttelung grünlich, die Substanz selbst grünblau, die beim Erhitzen mit rosa Farbe in Lösung geht. Die farblose Lösung in Schwefelsäure (D.1.48) wird durch Eisenchlorid tiefrot.

Die gleiche Verbindung entsteht auch beim Zusammenschmelzen, nicht beim Kochen der benzolischen Lösung, von Chloracet-anisidid mit 2 Mol. *p*-Anisidin während 2 Stdn., anfangs bei 120°, schließlich kurze Zeit bei 140°. Der mit salzsäure-haltigem Wasser zerriebene Kuchen wird mit Wasser einige Zeit geschüttelt und der Rückstand aus kochendem Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert.

[(Methoxy-4-phenyl)-acetyl-amino]-[essigsäure-(methoxy-4'-anilid)], CH₃O.C₆H₄.N(CO.CH₃).CH₂.CO.NH.C₆H₄.OCH₃.

Ein. molekulares Gemisch *p*-Anisidin und [*N*-Acetyl-*p*-anisidino]-essigsäure wird bis zur Beendigung der Wasser-Entbindung, ungefähr 1 Stde., auf 175—180° erhitzt, und der braune Kuchen mit reichlich

Äther ausgekocht, der bis auf etwas Teer alles aufnimmt. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Ausschütteln mit Sodawasser und stark verd. Salzsäure einen Rückstand, der unter Verwendung von Kohle aus reichlich kochendem Wasser, dann noch aus 50-proz. Alkohol oder aus Chloroform-Benzin krystallisiert wird. Farblose, feine, flache, in Büscheln angeordnete Nadelchen, Schmp. 138°. Kaum löslich in kaltem Wasser, in heißem reichlich, unlöslich in verd. Säuren, Alkalien und Petroläther, mäßig löslich in Schwefelkohlenstoff und Äther, sonst sehr leicht löslich. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung.

0.0977 g Subst.: 0.2370 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.1514 g Subst.: 11.2 ccm N (21°, 772 mm).

C₁₈H₂₀O₄N₂ (328.3). Ber. C 65.82, H 6.14, N 8.54.

Gef. » 66.18, » 6.09, » 8.72.

[Methoxy-4-phenyl]-bis-[(methoxy-4'-phenyl)-amino]-acetyl]-amin, (CH₃O.C₆H₄.NH.CH₂.CO)₂N.C₆H₄.OCH₃.

Dieses Säureimid bildet sich neben dem Amid beim Verschmelzen der Komponenten und verbleibt als leichter löslicher Anteil in der Benzol-Mutterlauge, nach deren Einengen es auf Zusatz von wenig Benzin in farblosen, glänzenden, rhombischen Blättchen, die nach dem Reinigen bei 185° schmelzen, krystallisiert. Misch-Schmelzpunkt mit Acetyl-anisidino-essigsäure bei 120° trübe. Leicht löslich in Chloroform und Essigsäure (alsbald violettblau, dann langsam über violettrot mißfarbig rötlichbraun), mäßig löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Essigester, schwer in verd. Säuren, sehr schwer in Äther und Wasser, unlöslich in Alkalien, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid olivbraun, nach Verdünnen mit Wasser violettrot, bei auffallendem Licht violettblau. Die farblose Schwefelsäure-Lösung wird durch Eisenchlorid tief rot gefärbt.

0.1016 g Subst.: 0.2496 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.1473 g Subst.: 12.0 ccm N (18°, 764 mm).

C₂₅H₂₇O₅N₃ (449.4). Ber. C 66.79, H 6.06, N 9.35.

Gef. » 67.02, » 6.33, » 9.61.

[Bis-(methoxy-4'-phenyl)]-1.4-diketo-2.5-[diazin-1.4-hexahydrid], CH₃O.C₆H₄.N < $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CO} \\ \text{CO} - \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{N.C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3$.

Bei Einwirkung überschüssigen alkoholischen Natriumäthylates (3 Mol.) in der Kälte erfolgt innerhalb zweier Tage völlige Verseifung, bei Anwendung von 2 Mol. erfolgt überwiegend Kondensation zweier

Moleküle zum Piperazin, das von unverändertem Chloracet-anisidid mittels Äthers getrennt wird. Aus Alkohol beim raschen Abkühlen farblose glänzende, rhombische Blättchen, Schmp. 256°. In Chloroform und Essigsäure heiß reichlich, kalt schwer löslich, sehr schwer in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol und Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Sehr geeignet als Krystallisationsflüssigkeit erwies sich Äthylendibromid, das heiß leicht, kalt sehr schwer löst: kurze, vierkantige Nadelchen.

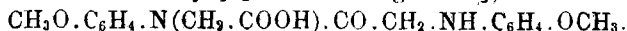
0.0940 g Stbst.: 0.2264 g CO₂, 0.0467 g H₂O. — 0.1403 g Stbst.: 10.35 ccm N (24°, 773 mm).

C₁₈H₁₈O₄N₂ (326.3). Ber C 66.23, H 5.56, N 8.59.

Gef » 65.71, » 5.56, » 8.62.

Zweckmäßiger bereitet man das Piperazin durch Erhitzen der Anisidino-essigsäure auf 155—160° während einer Stunde unter Durchleiten von Stickstoff, wobei reichlich Kohlensäure entweicht. Beim Auskochen des Rückstandes mit wenig Alkohol bleibt der größte Teil desselben ungelöst in Form längerer zarter Nadeln, während die Lösung selbst die Substanz als farblose Blättchen fallen läßt. Der Schmelzpunkt beider Krystallformen ist 256°.

N-[Methoxy-4-phenyl]-*N*-[({methoxy-4'-phenyl}amino)-acetyl]-[amino-essigsäure],



5 g des 2.5-Diketo-piperazins kocht man mit 150 ccm Alkohol und 15.4 ccm *n*-Kalilauge 3 Stdn. auf dem Wasserbade, destilliert den größten Teil des Alkohols ab, verjagt den Rest nach Zusatz von 50 ccm Wasser durch Eindampfen, fügt nach dem Erkalten 15.4 ccm *n*-Salzsäure zu und nimmt die ausgefallene Substanz in Äther auf, der sie nach dem Aufhellen mit Tierkohle und Einengen bei mäßiger Temperatur des Wasserbades meist ölig hinterläßt. Aus 60 proz. Alkohol farblose, derbe, gespaltene Doppelbüschel oder einzeln liegende bezw. in Warzen vereinigte, länglich-sechseckige Prismen. Bei schnellem Erhitzen beginnt die Substanz gegen 110° zu sintern, gibt Wasser ab und verflüssigt sich ohne klar zu schmelzen bei 128°, erstarrt dann wieder völlig und schmilzt erneut bei 256°.

Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigsäure (alsbald tiefbraun), leicht in Äther, Alkohol, Essigester, Alkalien und Säuren, schwer löslich in Benzol und siedendem Wasser (kalt Abscheidung als Öl), unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Eisenchlorid färbt die alkoholisch-wässrige Lösung erst violett, hernach violettrot bis rot. Schwefelsäure (D. 1.84) löst farblos, nach einiger Zeit erfolgt von der Oberfläche her Rosafärbung. Die Lösungen in allen organischen Flüssigkeiten verfärben sich beim Stehen mehr oder weniger tief und schnell braun bis rot. Das Diketo-piperazin wird leicht

regeneriert und bildet sich schon beim Kochen einer benzolischen Lösung vollständig zurück. In der Schwefelsäure-Lösung ruft Eisenchlorid eine rote Farbe hervor.

0.0985 g Sbst.: 0.2266 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1546 g Sbst.: 10.95 ccm N (24°, 768 mm).

C₁₈H₂₀O₅N₂ (344.3). Ber. C 62.76, H 5.86, N 8.14.

Gef. » 62.76, » 5.96, » 8.23.

[(Methoxy-4-phenyl)-amino]-essigsäure]-[methyl-(methoxy-4'-phenyl)-amid],
 CH₃O.C₆H₄.N(CH₃).CO.CH₂.NH.C₆H₄.OCH₃.

I. Die bei der Darstellung des 2.5-Diketo-piperazins durch Erhitzen der Anisidino-essigsäure erhaltene alkoholische Mutterlauge wurde nach gehörigem Einengen einige Zeit mit Sodalösung, das Ungelöste dann längere Zeit mit verd. Salzsäure geschüttelt. Letzterer Auszug trübt sich durch Natronlauge, Äther nimmt diese Trübung auf und hinterläßt nach zweckmäßiger Reinigung ein Öl, aus dem sich bei Eiskälte farblose Kryställchen in geringer Menge aussondern, die mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Farblose, derbe, gekreuzte oder zu Drusen verwachsene prismatische Säulen, Schmp. 118°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Flüssigkeiten, auch in Schwefelkohlenstoff und verd. Säuren, leicht in Äther und Alkohol, schwer in Petroläther und kochendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien. Schwefelsäure löst leicht und farblos. Eine alkoholisch-wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid anfangs rot, schnell blauviolett und allmählich violettrot, die in Schwefelsäure (D.1.84) wird tiefrot gefärbt.

Da für eine Analyse zu wenig Substanz vorhanden war, wurde die Identität anders zu beweisen versucht.

II. Molekulare Mengen *p*-Anisidino-essigsäure und *N*-Methyl-*p*-anisidin wurden gemischt und die Schmelze 3 Stdn. auf 145—150° erhitzt. Es entstand in der Hauptsache 2.5-Diketo-piperazin, das, mit Alkohol übergossen, ungelöst blieb. Die Lösung wurde wie vorhin behandelt und lieferte schließlich nur eine geringe Menge der gleichen Krystalle. Schmp. 119°, Misch-Schmp. 118°.

III. [Chlor-essigsäure]-[methyl-(methoxy-4-phenyl)-amid], CH₃O.C₆H₄.N(CH₃).CO.CH₂.Cl, das schließlich die Verbindung in guter Ausbeute lieferte, wurde analog der nicht-alkylierten Verbindung aus Chlor-acetylchlorid und *N*-Methyl-*p*-anisidin (2 Mol.) in Benzol bereitet, aber sowohl das salzsaure Salz des sekundärenamins wie auch das Chlorprodukt blieben in Lösung, die noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nach dem Erkalten

wurde das salzsaure Methyl-anisidin mit Wasser ausgezogen, die benzolische Lösung getrocknet und eingeengt. Der ölige Rückstand erstarrt allmählich in Eiskälte zu großen, farblosen Krystallen, die aus wenig Benzol mit viel Petroläther umgelöst wurden. Farblose, derbe, verwachsene Tafeln, Schmp. 57°. In siedendem Wasser und Petroläther sehr schwer, in sonstigen organischen Lösungsmitteln und in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Eisenchlorid ergibt keine Färbung.

0.1446 g Sbst.: 0.0984 g AgCl.

$C_{10}H_{12}O_2NCl$ (213.6). Ber. Cl 16.60. Gef. Cl 16.84.

Dieses Chlorprodukt wurde mit 2 Mol. *p*-Anisidin vermischt und langsam erhitzt; bei 40° klare Schmelze, gegen 70° beginnt Abscheidung langer, feiner Nadeln, die gegen 80° die ganze Flüssigkeit durchsetzen, dann wurde noch eine Stunde auf 115° erhitzt, wobei oberflächlich Bräunung eintrat. Noch warm wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, kalt mit Kohle behandelt und das Filtrat mit Soda gefällt. Der Niederschlag, wiederholt aus Alkohol krystallisiert, bildet farblose, prismatische, vierkantige, zweiseitig zugespitzte Nadeln. Schmp. 119—120°, Misch-Schmp. ebenda.

II. 0.1042 g Sbst.: 0.2603 g CO_2 , 0.0631 g H_2O . — 0.1026 g Sbst.: 0.2560 g CO_2 , 0.0611 g H_2O . — 0.1521 g Sbst.: 13.5 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{17}H_{20}O_2N_2$ (300.3). Ber. C 67.96, H 6.71, N 9.33.

Gef. » 68.15, 68.20, » 6.78, 6.68, » 9.53.

N-[Methoxy-4-phenyl]-diglykolamidsäure,
 $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot COOH)_2$.

Diese Verbindung entsteht gleichzeitig mit der Monó-essigsäure-Verbindung und ist in dem Äther-Extrakte aus der stark salzsauren Flüssigkeit enthalten. Zur Isolierung schüttelt man das mit salzsäurehaltigem Wasser gereinigte Extrakt mit verd. Kalilauge aus und versetzt diese mit Salzsäure im Überschusse, wobei die Substanz in farblosen Täfelchen ausfällt. Aus heißem Wasser krystallisieren beim Erkalten farblose, derbe, vierkantige, durcheinander gewachsene, lichtbeständige, allmählich unter Rosafärbung zerfließliche Säulen, die sich bei 89° zusammenziehen und bei 95—96° unter Wasserabgabe schmelzen. Die über Schwefelsäure getrocknete, etwas rosa gefärbte Substanz schmilzt bei 122—123° u. Zers. Sehr leicht löslich in Aceton, Essigsäure und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser (heiß leicht), Benzol (Krystalle entglasen) und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die Lösung in Essigsäure färbt sich langsam blau, später

violett, in Chloroform rot, in den andern organischen Flüssigkeiten bräunlich, die in Wasser violett. Die Analysen wurden nach dreitägigem Liegen der Substanz an trockner, warmer Luft ausgeführt.

0.5109 g Sbst.: Verlust über Schwefelsäure 0.0375 g. — 0.1092 g Sbst.: 0.2050 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.1664 g Sbst.: 7.85 ccm N (22°, 765 mm).

C₁₁H₁₃O₅N + H₂O (257.2). Ber. C 51.35, H 5.88, N 5.45, H₂O 7.01.

Gef. » 51.26, » 5.90, » 5.50, » 7.34.

Eisenchlorid färbt eine konzentrierte Lösung rot, beim Verdünnen geht die Farbe über Rotviolett und Violettblau allmählich wieder in Rotviolett zurück. Bromdämpfe erzeugen je nach der Menge eine grüne oder blaue Fluorescenz; letztere wird durch Ammoniak wieder grün, wobei die Lösung selbst mißfarbig schwachviolett gefärbt wird. Silbernitrat in der Hitze und Kupfersulfat in der Kälte verhalten sich wie bei der Mono-essigsäure-Verbindung. Die mit etwas Phenol versetzte wäßrige Lösung wird durch alkalisches Brom allmählich nur ganz schwach grünlichblau gefärbt. Triketohydriden färbt eine wäßrige Lösung in der Kälte und in der Hitze gleich schnell gelb.

[N-(Methoxy-4-phenyl)-diglykolamidsäure]-bis-[methoxy-4'-anilid], CH₃O.C₆H₄.N(CH₂.CO.NH.C₆H₄.OCH₃)₂.

Anisidin-diessigsäure wird mit 2 Mol. *p*-Anisidin gemischt und im Ölbad erhitzt. Die verflüssigte Masse wird unter Umrühren gegen 130° klar und stößt lebhaft Gasblasen aus, deren Bildung gegen 140° nachläßt, bei 145° jedoch wieder recht kräftig wird, wobei sich in den oberen Teilen des Gefäßes Wassertröpfchen ansetzen. Die braune Schmelze, die nach einer Stunde ruhig fließt, wird noch einige Zeit auf 170° erhitzt und erstarrt beim Erkalten zu einem braunen, mit farblosen Krystallen durchsetzten Glase. Das entwickelte Gas, mit Stickstoff durch Barylösung getrieben, lieferte Bariumcarbonat, das für 10 g Diessigsäure 27.6 ccm *n*-Salzsäure entsprach. Die harte Reaktionsmasse wurde mit wenig kochendem Alkohol aufgeweicht, im Mörser mit Wasser angeschlämmt und erst mit Sodalösung, anschließend mit Salzsäure längere Zeit geschüttelt, das Ungelöste in heißem Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle kurz gekocht und durch einen mit Talkum beschickten Trichter gesaugt. Die Substanz scheidet sich in der Kälte fast vollständig ab und wird aus heißem Benzol umkrystallisiert. Farblose, verfilzte, sehr dünne, anscheinend vierkantige Nadelchen, Schmp. 184—185°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem isomeren [Methoxy-4-phenyl]-bis-[(methoxy-4'-phenyl)-amino]-acetylamin, das ebenfalls bei 185° schmilzt, ergab eine Erniedrigung auf 130°.

Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigsäure (allmählich tief blauviolett), leicht in Essigester, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol

ebenso wie in Benzol, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Eisenchlorid gibt keine Färbung. Schwefelsäure löst leicht und farblos; durch eine Spur Wasserstoffsperoxyd oder Eisenchlorid entsteht eine Rosafärbung, die durch größeren Zusatz in tief grünlichblau, beim Erwärmen über blau und braun in tief rot, schließlich in olivbraun übergeht.

0.0983 g Sbst.: 0.2423 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.1028 g Sbst.: 0.2519 g CO₂, 0.0561 g H₂O. — 0.1481 g Sbst.: 11.70 ccm N (19°, 774 mm).

C₂₅H₂₇O₅N₃ (449.4). Ber. C 66.79, H 6.06, N 9.35.
Gef. » 67.24, 66.85, » 6.19, 6.11, » 9.41.

[(Methyl-*{*methoxy-4-phenyl*}*-amino)-essigsäure]-[methoxy-4'-anilid], CH₃O.C₆H₄.N(CH₃).CH₂.CO.NH.C₆H₄.OCH₃.

Dieses Amid ist in der bei der Reinigung obiger Verbindung erhaltenen salzsaurer, rötlichbraunen Ausschüttelung enthalten und geht nach Zusatz von Natronlauge in Äther, aus dem es nach Reinigen und Einengen beim Erkalten in farblosen, langen, vierkantigen Nadelchen krystallisiert. Schmp. 129—130°. Ausbeute aus 10 g Diessigsäure 1.2 g Reinprodukt, gemäß der Kohlensäure-Spaltung 4.1 g.

Sehr leicht löslich in Aceton, Essigsäure, Chloroform, leicht in Alkohol, Essigester, Benzol, Schwefelkohlenstoff, verdünnten Säuren, schwer in Äther und heißem Wasser, unlöslich in Alkalien und Petroläther. Eisenchlorid färbt die alkoholisch-wäßrige Lösung karmoisinrot. Schwefelsäure (D.1.84) löst leicht und farblos; fügt man nun etwas Wasserstoffsperoxyd zu, so entsteht eine grüne, auf Zusatz größerer Menge des Oxydationsmittels, besonders bei Anwendung von Eisenchlorid eine violettrote bis tiefblaue Farbe, die beim Erhitzen über Violettblau und Rot in Olivbraun übergeht.

0.1037 g Sbst.: 0.2590 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.1511 g Sbst.: 12.65 ccm N (24°, 774 mm).

C₁₇H₂₀O₃N₂ (300.3). Ber. C 67.96, H 6.71, N 9.33.
Gef. » 68.14, » 6.78, » 9.80.

Diese mit der [*{*Methoxy-4-phenyl*}*-amino)-essigsäure]-[methyl-(methoxy-4'-phenyl)-amid] isomere Verbindung entsteht auch, in untergeordnetem Maße, beim Zusammenschmelzen von Anisidino-essigsäure und halb molekularer Menge Chloracetyl-anisidin bei 130° infolge geringer Kohlensäure-Abspaltung aus der gebildeten Essigsäure-Verbindung.

0.0987 g Sbst.: 0.2451 g CO₂, 0.0603 g H₂O.
Gef. C 67.75, H 6.84.

[*N*-(Methoxy-4-phenyl)-diglykolamidsäure]-[methoxy-4'-anilid], CH₃O.C₆H₄.N(CH₂.COOH).CH₂.CO.NH.C₆H₄.OCH₃.

2 Mol. Anisidino-essigsäure und 1 Mol. Chloracet-anisidid werden unter Überleiten eines indifferenten Gases 1 Stde. auf 130°, dann noch

kurz auf 140° erhitzt, wobei neben Wasser wenig Kohlensäure entweicht. Die Lösung der Masse in etwas Alkohol wird in Sodalösung gegossen, längere Zeit geschüttelt und mit Äther extrahiert, der obige Methylverbindung aufnimmt. Die Sodalösung wird angesäuert und der Niederschlag nochmals in Alkali gelöst und wieder gefällt. Aus 70-proz. Alkohol nach Reinigung mit Kohle in der Wärme, farblose, aus Tafeln bestehende Warzen, die sich in Lösung bald bräunen und gegen 140° zu sintern beginnen, aber erst bei 147° u. Zers. ohne Verfärbung schmelzen.

Leicht löslich in Alkalien, Aceton, Alkohol, schwer in Essigester, sehr schwer in Benzol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Heiße Essigsäure löst sehr leicht; diese Lösung nimmt auch nach raschem Abkühlen alsbald eine schöne tiefblaue Farbe an. Eisenchlorid färbt die alkoholisch-wäßrige Lösung violettrot, in auffallendem Lichte violettblau. Konzentrierte Schwefelsäure löst leicht und farblos. Wird nun Wasserstoffsperoxyd zugefügt, so entsteht allmählich über rosa und tiefgrün eine olivbraune Farbe. Eisenchlorid als Oxydationsmittel benutzt färbt beständig tiefblau; die Färbung geht beim Erhitzen über rot in olivbraun über.

0.1019 g Sbst.: 0.2345 g CO₂, 0.0523 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 12.2 ccm N (17°, 757 mm).

C₁₃H₂₀O₅N₂ (344.3) Ber. C 62.76, H 5.86, N 8.14.

Gef. » 62.78, » 5.74, » 8.41.

Die Verbindung bildet sich auch als Nebenprodukt, in geringer Menge, beim Zusammenschmelzen von *p*-Anisidin und 1/2 Mol. Anisidindiessigsäure bei 170°. Um diese Reaktion zur Hauptreaktion werden zu lassen, verschmilzt man molekulare Mengen bei 120°.

[Bis-(methoxy-4'-phenyl)]-1.4-diketo-3.5-[diazin-1.4-hexahydrid], CH₃O.C₆H₄.N <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{N.C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3.

Beim 2-stündigen Kochen voriger Verbindung mit der 4-fachen Menge Essigsäure-anhydrid. Aus der noch warm mit der doppelten Menge Alkohol versetzten dunkelbraunen Lösung scheiden sich bei Eiskälte farblose Täfelchen ab. Aus Alkohol bei langsamem Erkalten farblose, breite, tafelige, bei schnellem Abkühlen lange, vierkantige Nadeln, Schmp. 152°.

Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, leicht in Benzol, Essigsäure, Essigester, sehr schwer in Alkohol (heiß leicht), Äther, Schwefelkohlenstoff heiß reichlich), fast unlöslich in Wasser, Petroläther, unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren. Eisenchlorid gibt keine Färbung. Schwefelsäure (D. 1.84) löst leicht orangegelb. Diese Lösung wird durch geringe Mengen eines Oxydationsmittels (Wasserstoffsperoxyd) dauernd tiefrot, mit größeren Mengen (Eisenchlorid) über Rot, Rotbraun, Olivbraun schön grün gefärbt.

0.1010 g Sbst.: 0.2467 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — 0.1527 g Sbst.: 11.4 ccm N (17°, 768 mm).

C₁₈H₁₈O₄N₂ (326.3) Ber. C 66.23, H 5.56, N 8.59.
Gef. » 66.64, » 5.61, » 8.88.

Hamburg, Chemische Abteilung des Institutes für Schiffs- und Tropenkrankheiten.

142. G. Giemsa und J. Halberkann: Über China-Alkaloide, IV. Mitteilung¹⁾: Umwandlungen der Diazoniumverbindungen des Amino-5-cupreins und des Amino-5-hydrocupreins und deren Methyl- und Äthyläther. — Bildung von Diazo-anhydriden und von Cuprean und Hydro-cuprean und deren Äther. — Über β -Äthyl-cuprein.

(Eingegangen am 11. März 1921.)

Es war beabsichtigt, durch Verkochen der Diazoniumverbindungen zu Hydroxy-5-China-Alkaloiden zu gelangen, jedoch war es auf diesem Wege nicht möglich, solche *o*-Diphenole und deren Monoalkyläther darzustellen. Die Reaktion verlief in ganz anderer Richtung.

Bleibt eine Diazolösung obiger Äther, die sofort nach der Herstellung in normaler Weise z. B. mit β -Naphthol in soda-alkalischer Lösung zu einem roten Azofarbstoff zusammentritt, längere Zeit stehen, so verschwindet die Kuppelungsfähigkeit der sauren Lösung gegenüber diesem Phenol völlig, ohne daß inzwischen eine Entbindung von Stickstoff wahrzunehmen wäre, was innerhalb 24 Stdn. auch bei 8° der Fall ist. Wird nun mit Soda oder mit Natronlauge alkalisiert, so fällt ein gelblicher Niederschlag, der in Äther schwer löslich ist und daraus in schönen, goldgelben, lichtempfindlichen, bei Licht- und Luftabschluß beständigen Blättern oder Nadeln krystallisiert. Die Verbindung verpufft beim raschen Erhitzen auf dem Platinbleche; langsam erhitzt, zersetzt sie sich allmählich unter Rotviolett-färbung und Verkohlung, ohne zu schmelzen. Es ergab sich nun die merkwürdige Tatsache, daß sowohl die beiden Äther als auch das Phenol — in der Cuprein- wie auch in der Hydrocuprein-Reihe ganz gleichartig — die gleiche Verbindung liefern, was durch die Elementaranalysen, durch dieselben Reaktionen und sonstigen Eigenschaften, sowie durch die Bestimmung des Säuregehaltes der chlorwasserstoffsäuren Salze bewiesen wurde. Die erhaltene Substanz ist ein Diazo-anhydrid, wobei hier nicht erörtert werden soll, welche Formulier-

¹⁾ siehe I., II. und III. Mitteilung: B. 51, 1325 [1918]; B. 52, 906 [1919]; B. 53, 732 [1920].