

Condensationsvorgänge bei der Einwirkung von Acetessigäthylester auf Benzidin

von

Pharm. Mr. **Karl Heidrich.**

Aus dem III. chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1898.)

Nachdem man gefunden hatte, dass der Acetessigester mit organischen, stickstoffhaltigen Basen verschiedenster Classen leicht Verbindungen eingeht, die mit Ringschliessung oft verbunden sind, so wurden diese Reactionen vielfach zum Gegenstande wissenschaftlicher Forschung gemacht; so erhält Hantsch¹ durch Einwirkung von Acetessigester auf Ammoniak und Aldehyd Pyridinabkömmlinge und, Knorr,² der auf Anilin, Acetessigester, Methylacetessigester und Benzoylacetessigester zur Einwirkung brachte, Oxychinolinderivate.

Pinner³ wandte dieselbe Reaction auf die Amidine an und entdeckte so eine ganze Reihe bisher unbekannter Pyrimidinderivate.

Friedländer und Göhring⁴ erhielten aus *o*-Amidobenzaldehyd und Acetessigester Abkömmlinge des Chinolins. Nachdem das Benzidin als *p*-Diamidodiphenyl zwei Amidogruppen besitzt, so lag es nahe, dass bei der Einwirkung auf Acetessigester entweder nur eine oder auch beide Amidogruppen in Reaction treten können. Die Darstellung der Verbindung der letzteren Art ist mir leichter gelungen, dagegen begegnet die Gewinnung des ersteren Productes, wo noch eine Amidogruppe

¹ Annalen, 1882, 215; Ber. 1886, Ref. 16.

² Annalen, 245, 357; Ber. 1888, Ref. 628; Ber. 1884, 541.

³ Ber. 1889, 1615, 2610.

⁴ Ber. 16, 1836.

intact geblieben, grösseren Schwierigkeiten. Die Reaction von Acetessigester auf Benzidin ist weniger heftig als die auf Anilin.

Nach der Skrapu'schen Reaction werden allerdings sofort beide Amidogruppen angegriffen und α -Dichinolin gebildet.

R. v. Perger¹ studirte im Anschlusse an die Arbeiten von E. Fischer und L. Knorr die Einwirkung von Acetessigester und Acetondicarbonsäureester auf Hydrazoverbindungen, wobei er nach der damaligen Structurauffassung zu Oxychininderivaten (jetzt Pyrazolderivaten) gelangte.

Es wird hier zunächst eine moleculare Verbindung gebildet, dann entstehen zwei verschiedene, dem Acetessigsäureanilid entsprechende Verbindungen, je nachdem eine oder beide Amidogruppen in Reaction treten, in welcher ersterer die eine Amidogruppe intact geblieben ist. Die so erhaltenen Derivate gaben dann durch Wasseraustritt unter Ringschliessung Oxychinolin, respective Oxychinolinderivate.

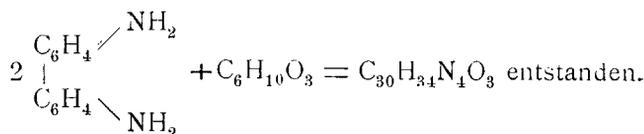
Einwirkung von Acetessigester auf Benzidin bei 100°.

Mischt man ungefähr gleiche Gewichtstheile dieser beiden Verbindungen oder auch einen grösseren Überschuss von Acetessigester zusammen, so bleibt das Gemenge in Folge der geringen Löslichkeit des Benzidins lange unverändert. Erwärmt man am Wasserbade, so verflüssigt sich das Gemisch und nach 1 bis 2 Stunden beginnt am Boden die Bildung von kleinen, glänzenden, gelbgefärbten Krystallen, deren Menge rasch zunimmt, bis vollständige Erstarrung eintritt. Man nimmt nun mit heissem Alkohol auf, und beim langsamen Erkalten erfolgt Krystallbildung; nach dem Abfiltriren und Trocknen krystallisirt man nochmals aus Alkohol oder Äther um, und erhält sodann die Substanz hinreichend rein, frei von überschüssigem Acetessigester und Benzidin in Form von kleinen gelben Plättchen, die sich häufig auch zu Klumpen vereinigen, bei 128° unter Aufbrausen zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Von heissem Alkohol, Äther wird die Substanz leicht aufgenommen; Benzol, Chloroform lösen weniger, desgleichen Wasser. Mit Eisen-

¹ Monatshefte für Chemie, VII, 191 (1886).

chlorid tritt intensive Grünfärbung auf; Ferridcyanalium bringt die für Benzidin charakteristische Blaufärbung nicht hervor, doch tritt dieselbe leicht auf nach der Behandlung mit verdünnten Säuren und der darauf folgenden Fällung mit Ammon.

Wie die nähere Untersuchung zeigt, wird der Körper durch Säuren wieder in Benzidin und Acetessigester gespalten. Die Verbindung ist also, ähnlich wie beim Anilin, wahrscheinlich durch blosse Vereinigung von zwei Molekülen Benzidin und einem Molekül Acetessigester nach der Gleichung:



Analyse:

- I. 0·1650 g Substanz gaben, mit CuO-Asbest verbrannt, 0·4356 g Kohlensäure und 0·1010 g Wasser.
 II. 0·1688 g gaben 0·4467 g Kohlensäure und 0·1088 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3$
C	72·01	72·17	72·28
H	6·80	7·16	6·82

Bei einem Versuche, das Platindoppelsalz darzustellen, erhielt man gelbe Nadeln von der Zusammensetzung und dem Aussehen des Benzidinchloroplatinats.

0·2970 g Substanz gaben geglüht 0·0962 g Platin.

	Gefunden	Berechnet für
		$(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{H}_2\text{PtCl}_6$
Pt	32·39	32·54

Einwirkung von Acetessigester auf Benzidin bei 110—120°.

Diacetessigsäurebenzidinid.

Wie bereits in der Einleitung zu ersehen ist, bestand die Absicht, die Einwirkung des Acetessigesters so zu leiten, dass unter Alkoholaustritt dem Acetessigsäureanilid ähnliche Verbindungen sich bilden, und da zwei Amidogruppen zugegen

sind, so wäre zu erwarten, dass je nachdem ein Molekül Benzidin auf ein oder zwei Moleküle Acetessigester reagiren, eine Mono- oder Diverbindung zu entstehen hätte. Da sich aber ausser Nebenproducten stets beide Substanzen bilden, so soll der Verlauf der Reaction unter Einem beschrieben werden:

30 g Benzidin werden mit 60—70 g Acetessigester in einem mit einer Vorlage versehenen Kolben, anfangs gelinde, im Paraffinbade auf 110°, höchstens 120° erwärmt; nach einiger Zeit beginnt eine wahrnehmbare Reaction; es entweicht Alkohol, der aufgefangen gewogen werden kann; nach 4—6 Stunden ist die Einwirkung beendet. Der Kolbeninhalt bildet meistens eine schwach braune, zähe Masse, manchmal erfolgt hierbei auch Krystallbildung; in der Kälte ist die Substanz hart und amorph. Die Menge des entwichenen Alkohols betrug circa 75%; dies entspricht dem Falle, dass 2 Moleküle Acetessigester und 1 Molekül Benzidin 2 Moleküle Alkohol verlieren. Thatsächlich erfolgt die Reaction, wie später noch erwähnt werden wird, nach dieser Gleichung. Besonders hat man zu achten, dass die Temperatur nicht steigt, da sonst leicht Verharzung eintritt und man in Folge derselben keine Spur eines brauchbaren Productes erhält.

Nachdem die Reaction beendet ist, giesst man unter fortwährendem Rühren in Weingeist, wobei eine feste, theils flockige, theils gelatinöse Ausscheidung stattfindet; dieselbe darf nur eigelb sein, wenn die Operation gelungen ist.

Man fügt dann noch eine grössere Menge Weingeist hinzu und überlässt das Ganze längere Zeit in der Kälte sich selbst. Hierauf wird filtrirt, der Niederschlag zusammengespresst und einigemal gewaschen.

Das so erhaltene Product wurde nun Anfangs auf verschiedene Weise durch Umkrystallisiren, durch Säuren etc. zu reinigen versucht, ohne dass es gelungen wäre, gleichmässige Präparate zu bekommen; selbst bei ganz gleich geleiteten Operationen waren dieselben verschieden, da bei der Analyse meist verschiedene Zahlen erhalten wurden. Nach vielen längeren Versuchen wurde dann in nachfolgender Weise vorgegangen:

Der getrocknete und zerkleinerte Niederschlag wird im Soxleth'schen Apparat mit Äther extrahirt, bis letzterer farblos abläuft, was 2—3 Stunden in Anspruch nimmt. Der ätherische Auszug ist stark gelb gefärbt, und bei hinreichender Consistenz wird derselbe, namentlich in der Kälte, gelatinös, hie und da auch krystallinisch und soll nach einer später angegebenen Methode weiter aufgearbeitet werden. Der Rückstand im Soxleth-apparat ist beträchtlich verringert und lichter geworden; er wird nach dem Trocknen in starker Essigsäure in der Hitze gelöst, rasch filtrirt und langsam der Krystallisation überlassen, die aus kleinen, feinen, glänzenden Nadelchen von schwach grauer Farbe besteht. Nach dem Filtriren wird mit Alkohol gewaschen, bis das Filtrat nur mehr schwach gefärbt abläuft. Bei nochmaligem Umkrystallisiren erscheint der Niederschlag schwererlöslich und bildet dann dünne glänzende Nadelchen von bedeutender Länge, die in ihrem äusseren Habitus von der ursprünglichen Substanz stark abweichen. Gewöhnliche Lösungsmittel, wie Alkohol, Äther, Benzol nehmen selbst nur in der Siedehitze sehr wenig auf; besser wirkt Eisessig, sehr leicht löst heisser Acetessigester, dagegen sind verdünnte Mineralsäuren ohne Einwirkung; mässig concentrirte, warme Lauge wirkt lösend, besonders leicht alkoholische. Wasser löst in der Siedehitze ebenfalls geringe Mengen, die in der Kälte weiss und flockig ausfallen. Mit Eisenchlorid entsteht namentlich bei Gegenwart von Weingeist eine intensive violette Färbung; Ferridcyankalium ist bei reiner Substanz ohne Einfluss. Ammoniakalisch-alkoholische Silberlösung wird beim Erhitzen unter Spiegelbildung reducirt. Der Schmelzpunkt erfolgt unter starker Zersetzung bei 233—235° C. uncorr. Mit Säuren gekocht, bildet sich Alkohol, der auch durch die bekannte Lieben'sche Jodoformreaction nachgewiesen wurde. Die Annahme, dass sich gleichzeitig Aceton bilden könnte, wurde widerlegt, da die Probe nach Baeyer mit Orthonitrobenzaldehyd ein negatives Resultat ergab.

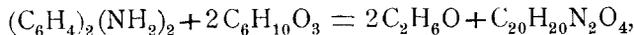
Analyse:

I. 0·1645 g Substanz gaben verbrannt 0·4098 g Kohlensäure und 0·0893 g Wasser.

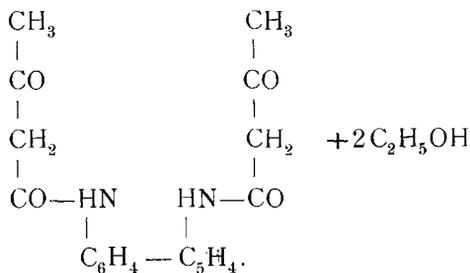
- II. 0·1838 g Substanz gaben verbrannt 0·4602 g Kohlensäure und 0·0952 g Wasser.
- III. 0·2040 g gaben nach Dumas bei 750 *mm* Barometerstand und bei 24° C. 15 *cm*³ feuchten Stickstoff.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$
C	67·94	68·26	—	68·18
H	6·03	5·75	—	5·68
N	—	—	8·13	7·90

Wie diese Analyse zeigt, liegt hier ein Product vor, das entstanden ist durch Austritt von Alkohol aus 1 Molekül Benzidin und 2 Molekülen Acetessigester, indem beide Amidogruppen in Reaction getreten sind.



oder



Verbindungen dieses Körpers mit Säuren sind nicht zu erhalten, da die basischen Eigenschaften nicht mehr vorhanden sind, wclch letzterer Umstand auch mit der Structurformel übereinstimmt.

Nachdem die CH_2 -Gruppen intact geblieben sind, lag es nahe, Metallverbindungen darzustellen und ich habe die

Natriumverbindung

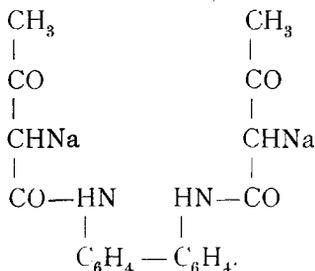
in der Weise erhalten, dass eine verdünnte Lösung von Natriumäthylat bereitet wurde; in diese Letztere trägt man so lange das

Benzidind ein, als es aufgenommen wird und ein kleiner Theil noch unlöslich bleibt; nach dem Erkalten wird in wasserfreien Äther filtrirt, wobei das Salz sofort ausfällt; man filtrirt rasch, wäscht mit Äther-Alkohol, zum Schlusse nur mit Äther und trocknet rasch im Vacuum. Diese Verbindung bildet sehr kleine Nadelchen und wird, wenn einmal getrocknet, von Wasser zersetzt.

0·500 g Substanz gaben, mit Schwefelsäure wiederholt abgeraucht, 0·171 g Na_2SO_4 .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}_2$
Na	11·11	11·60

Die Lagerung des Natriums dürfte eine symmetrische sein und nachstehender Strukturformel entsprechen:



Bromderivat.

Trägt man in eine noch warme, gesättigte Lösung der Substanz in Eisessig eine ebensolche von Brom ein, so verschwindet dasselbe sofort und, wenn genügende Brommengen zugesetzt sind, beginnt alsbald die Ausscheidung eines festen Krystallpulvers, das sich rasch absetzt und selbst in kochendem Eisessig kaum löslich ist; gegen andere Lösungsmittel erweist sich dieses neue Bromderivat noch indifferentere als das ursprüngliche Product. Bei hinreichender Vergrößerung betrachtet bildet das Bromid kleine glänzende Nadelchen, die sich, ohne zu schmelzen, gegen 250° zersetzen; wie die Analyse ergab, liegt hier ein Bibromsubstitutionsproduct vor.

0·2575 g Substanz gaben, mit Kalk geglüht etc., 0·1880 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}Br_2N_2O_4$
Br	31·06	31·37

Jod wirkt bei weitem schwieriger ein.

Diäthylverbindung.

Nachdem das Diacetessigsäurebenzidinid zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält, so müssen dieselben auch leicht durch Alkylgruppen vertretbar sein.

Ich habe nur das Diäthylderivat untersucht.

Zur Darstellung desselben kann man das vorher beschriebene Natriumsalz verwenden.

Der alkoholischen Lösung fügt man einen kleinen Überschuss von Jodäthyl zu und erhitzt im Einschmelzrohre auf 100°; die Anfangs klare, schwach gelb gefärbte Lösung beginnt alsbald feste Körper auszuscheiden, und nach 2—3 Stunden ist die Reaction beendet; nun wird der abfiltrirte Niederschlag mit verdünntem Weingeist gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich feine, fast weisse Nadelchen ab, die über 300° unter starker Zersetzung schmelzen und sich gegen Lösungsmittel wie das ursprüngliche Product verhalten, nun nehmen Alkalien gar nichts auf, desgleichen Säuren; mit Eisenchlorid erhält man eine violette Färbung.

Analyse:

0·1501 g Substanz gaben verbrannt 0·3877 g Kohlensäure und 0·0983 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}(C_2H_5)_2N_2O_4$
C	70·44	70·58
H	7·25	6 86

Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Der Structurformel zu Folge sollten diese beiden Reagentien auf die Substanz in bekannter Weise derart einwirken, dass

unter Wasseraustritt die Reste $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \rangle \text{N}-\text{H}$ und NOH in das Molekül eintreten und, da im ersteren zwei CO -Gruppen vorhanden sind, so lag die Möglichkeit vor, dass auch zwei verschiedene Derivate entstehen dürften, je nachdem eine oder beide CO in Action treten.

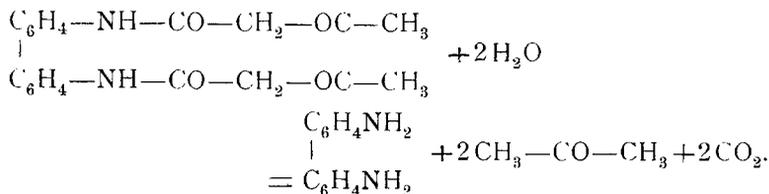
Ich habe nun gefunden, dass nur Phenylhydrazin in diesem Sinne wirkt; beim Hydroxylamin trat wider Erwarten die Rückbildung von Benzidin ein. Suspendirt man das Diacetessigsäurebenzidin in Eisessig und trägt eine Lösung von Hydroxylamin ein, so erfolgt schon bei gelindem Erwärmen am Wasserbade vollständige Lösung; beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser und durch Zusatz von wenig Ammon erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem dünnen Krystallbrei; nach der Reinigung etc. zeigte die Analyse, der Schmelzpunkt, sowie das sonstige Verhalten des Benzidins.

Analyse:

0·1706 g Substanz gaben verbrannt 0·4880 g Kohlensäure und 0·1030 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$
C	78·01	78·26
H	6·70	6·51

Eine Erklärung dieser Reaction ist darin zu finden, dass bei Gegenwart von Säuren durch Aufnahme von Wasser Verseifung eintritt und einerseits Acetessigsäure, sowie anderseits Benzidin gebildet werden, welch erstere als unbeständig sich in Kohlensäure und Aceton spaltet und welch letzteres auch durch die Baeyr'sche Probe nachgewiesen wurde.



Es wurde nun auch versucht, ob nicht andere Chloride, wie z. B. Chlorammon, in gleicher Weise wirken; bei letzterem

gelang es nicht, Benzidin zu erhalten; doch scheint die Substanz bei längerem Kochen mit Wasser, namentlich unter Druck, zersetzt zu werden.

Übergiesst man Diacetessigsäurebenzidinid mit Phenylhydrazin, so tritt eine deutlich wahrnehmbare Erwärmung ein. Zur Vervollständigung der Reaction wurden zwei Moleküle Phenylhydrazin auf ein Molekül des Benzidinids verwendet, und, um leicht eine homogene Masse zu erhalten, kann man etwas absoluten Alkohol zusetzen; hierauf erhitzt man langsam unter Druck auf 140—150° und lässt bei dieser Temperatur 1 bis 2 Stunden reagiren. Das noch warme Product wird dann in Äther gegossen, wobei sich alsbald ein krystallinischer, schwach gelb gefärbter Niederschlag bildet, der, mit Äther gewaschen, vollkommen weiss wird; derselbe wird nochmals vom Filter genommen und bei gelinder Temperatur mit Äther digerirt, filtrirt, abgesaugt und im Vacuum getrocknet. Man erhält dann bei diesem Vorgange kleine, körnige, vollkommen weisse Krystalle, die sich bei 250° stark verfärben, in Alkohol, Äther, Chloroform sehr wenig löslich sind und von Eisessig nur unbedeutend aufgenommen werden. Verdünnte Lauge löst dieses Product sehr leicht; beim Neutralisiren mit Salzsäure fällt die Substanz anfangs flockig, löst sich dann bei einem Überschusse der Säure und fällt nach kurzer Zeit als ein Krystallpulver zu Boden. Die für die ursprüngliche Substanz charakteristische Färbung mit Eisenchlorid bleibt hier aus; an ihre Stelle tritt nur eine schwache Braunfärbung ein. Ammoniakalische und Alkohol enthaltende Silberlösung wird sehr leicht reducirt, nicht aber Fehling'sche Lösung



Analyse:

- I. 0·1930 g Substanz gaben verbrannt 0·4988 g Kohlensäure und 0·1001 g Wasser.
- II. 0·1620 g gaben 0·4171 g Kohlensäure und 0·0842 g Wasser.
- III. 0·2801 g Substanz gaben bei 748 *mm* Barometerstand und 22° C. 33 *cm*³ feuchten Stickstoff.

	Gefunden			Berechnet für $C_{26}H_{26}N_4O_3$
	I.	II.	III.	
C.....	70·37	—	70·58	70·58
H	5·77	—	5·88	5·88
N	—	13·10	12·67	12·67

Wie man leicht erkennt, ist nur ein Sauerstoffatom einer Carbonylgruppe durch den Rest des Phenylhydrazins ersetzt worden; der Versuch, ein zweites Atom zu substituieren, ist mir nicht gelungen; wenigstens konnte ich den Moment der Endreaction nicht feststellen.

Monoacetessigsäurebenzidinid.

Eine glatte Darstellung dieser Verbindung ist noch ausständig. Die Vermuthung, dass bei Anwendung von gleichen Molekülen Benzidin und Acetessigester nur ein Monoderivat zu entstehen hätte, war nicht zutreffend. Wohl entwich unter diesen Reactionsbedingungen eine geringere Menge Alkohol als bei den früheren Gewichtsverhältnissen, aber die Bildung des Diderivates war nicht zu umgehen, und es blieb relativ eine grössere Menge Benzidin unangegriffen, respective des Additionsproductes von Benzidin und Acetessigester. Wie ich schon Eingangs erwähnt habe, bildet sich auch bei Anwendung von selbst grösseren Mengen als 2 Molekülen Acetessigester auf 1 Molekül Benzidin auch das Monoderivat, so dass es gewissermassen als Nebenproduct gewonnen werden kann. In diesem Falle findet es sich in verschiedenen Theilen der bei Reinigung des Diacetessigsäureanhydrids erhaltenen Rückstände, und zwar einerseits in dem ätherischen Extract, ferner in der Mutterlauge der Essigsäure, die man beim Umkrystallisiren verwendet; ferner ist das noch unreine Dibenzidinid hie mit gemengt.

Zur Isolirung des Monoacetessigsäurebenzidinids konnte ich seine Eigenschaften benützen, dass es in Lauge und verdünnten Säuren löslich ist; hiedurch konnte einerseits vom Benzidin getrennt (Benzidin unlöslich), andererseits durch Säuren von dem Dibenzidinid geschieden werden (letzteres

ist in verdünnten Säuren nicht löslich). Zur directen Darstellung verfährt man wie folgt:

1 Molekül Benzidin wird mit etwa $1\frac{1}{2}$ Molekülen Acetessigester in derselben Weise wie Anfangs erhitzt; auch die erstere Art des Aufarbeitens bleibt dieselbe, nur wird kürzere Zeit mit Äther extrahirt. Der erhaltene Rückstand wird mit warmer, mässig concentrirter Lauge digerirt, über Glaswolle filtrirt, das Filtrat mit Säure partiell neutralisirt, wodurch das Diacetessigsäurebenzidinid zuerst fällt; hierauf wird rasch filtrirt, das Filtrat wird mit Salzsäure übersättigt; es fällt das noch unreine Salz des Monoderivates; dasselbe wird in ganz verdünntem, heissen Weingeist gelöst, nöthigen Falles mit Thierkohle gekocht, filtrirt und zum Filtrate etwas concentrirte Salzsäure zugefügt; nun lässt man langsam erkalten, wobei kleine, feine, seidenglänzende Nadelchen entstehen, die, wie die Analyse zeigt, das Chlorhydrat der reinen Base vorstellen.

Handelt es sich darum, aus den ätherischen Rückständen das Product zu isoliren, so wird der Äther am Wasserbade entfernt, hierauf mit verdünnter Salzsäure übergossen; der Niederschlag wird jetzt erst in verdünnter Lauge in der Wärme digerirt und die Lösung wird weiters in der oben angegebenen Weise verarbeitet.

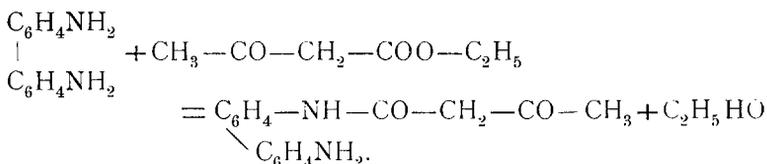
Zur Darstellung der Base zersetzt man das Chlorhydrat mit verdünntem Ammon, wäscht gut aus, trocknet im Vacuum, später bei 120° . Dieselbe stellt kleine, körnige Krystalle dar, die in Alkohol, Äther, Benzol etc. sehr schwer löslich sind; Essigsäure löst leichter; in Säuren ist die Substanz, besonders frisch gefällt, löslich; ebenso in Lauge und wird durch Chlorammon wieder ausgefällt; mit Eisenchlorid entsteht eine intensive, Anfangs grünliche, dann rasch in Violett übergehende Färbung. Silberlösung wird reducirt; im Cappilarrohr erhitzt, zersetzt sich die Base gegen 300° ohne zu schmelzen. Die Salze sind dem Benzidin ähnlich, schwer löslich.

Analyse:

- I. 0·1783 g Substanz gaben verbrannt 0·4710 g Kohlensäure und 0·0987 g Wasser.
- II. 0·1660 g gaben 0·430 g Kohlensäure und 0·0881 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$
	I.	II.	
C	72·03	71·62	71·64
H	5·98	5·89	5·98
N	—	—	10·44

Es liegt demnach ein Product vor, wo nur die eine Amido-
gruppe mit Acetessigester in Action getreten, während die
zweite intact geblieben ist.



Chlorhydrat.

Dieses schon vorhin erwähnte Salz kann auch in der
üblichen Weise aus der reinen Base gewonnen werden; es
stellt zarte glänzende Nadelchen dar, die in Wasser schwer
löslich sind, leichter in sehr verdünntem Weingeist; in concen-
trirter Salzsäure ist das Salz fast gar nicht löslich, so dass die
wässrige Lösung durch Zusatz von Salzsäure gefällt wird.
Mit Platinchlorid entsteht in der Kälte ein blassgelber flockiger
Niederschlag; bei gelindem Erwärmen tritt Reduction des-
selben ein.

- I. 0·3680 g im Toluolbade getrockneter Substanz gaben,
mit verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat
gefällt etc., 0·1740 g AgCl.
II. 0·3500 g Substanz, in derselben Weise behandelt, 0·1643 g
AgCl.

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2HCl$
	I.	II.	
Cl	11·69	11·61	11·65

Sulfat.

Wird man am einfachsten erhalten, indem man zu einer
heissen Lösung des Chlorhydrates verdünnte Schwefelsäure

zusetzt, wo das Salz in Form von weissen Flocken, die aus kleinen Nadelchen bestehen, gefällt wird; es ist in Wasser noch schwerer löslich als das Chlorhydrat.

0·3668 g der bei 120° getrockneten Substanz gaben, mit Ammoniak und heissem Wasser so lange versetzt bis eine klare Flüssigkeit entsteht, hierauf mit Ghlorbarium gefällt und mit Salzsäure wieder angesäuert etc., 0·1330 g BaSO₄.

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂) ₂ H ₂ SO ₄
H ₂ SO ₄	15·24	15·45

Nitrat.

Dasselbe erhält man, wenn die Base in heissem Wasser suspendirt wird, unter allmähigem vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salpetersäure; es bildet schöne flache Nadeln von beträchtlicher Grösse. Bezüglich des Löslichkeitsverhältnisses gleicht es dem Chlorhydrat.

Analyse:

0·1790 g Substanz gaben verbrannt 0·3804 g Kohlensäure und 0·888 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ HNO ₃
C	57·95	57·95
H	5·51	5·13

Ringschliessung unter Wasseraustritt aus Mono- und Diacetessigsäurebenzidinid.

In ganz analoger Weise wie die Anilide der Basen C_nH_{2n-5}N unter Wasseraustritt Chinolinderivate, respective methyilirte Oxychinoline geben, erfolgt die Reaction bei den oben erwähnten Producten.

Amidophenylenoxylepudin.

Als solches soll das aus Monoacetessigsäurebenzidinid bereitete Chinolinderivat bezeichnet werden. Zu seiner Darstellung

wird die gut getrocknete und fein verriebene Base langsam in 4—5 Theile concentrirte Schwefelsäure eingetragen und etwa 12 Stunden stehen gelassen; zum Schlusse erhitzt man kurze Zeit am Wasserbade und giesst hierauf in kaltes Wasser, wobei eine klare Lösung resultirt; man fällt mit Ammon partiell, bis die Flüssigkeit farblos ist; hierauf wird rasch filtrirt und das Filtrat vollkommen ausgefällt.

Das so erhaltene Product ist, unter der Voraussetzung, dass die zur Anwendung gebrachte Substanz rein war, nur das Chinolinderivat. Man kann auch in der Weise vorgehen, dass man die schwefelsaure Lösung mit Ammon nur schwach ab-sättigt, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag des Sulfates bildet, der abfiltrirt etc., mit Ammon weiter zersetzt werden kann.

Diese neue Base stellt vollkommen weisse Körner dar, die in Alkohol, Äther, Benzol etc. sehr schwer löslich sind; sie werden aber von Eisessig leicht aufgenommen und können aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt werden. Mit Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung; reducirende Eigenschaften sind nicht vorhanden.

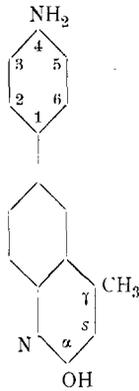
Analyse:

- I. 0·1885 g Substanz gaben verbrannt 0·5277 g Kohlensäure und 0·0978 g Wasser.
- II. 0·1680 g gaben 0·4742 g Kohlensäure und 0·0886 g Wasser.
- III. 0·2737 g Substanz gaben nach Dumas bei 748 mm Barometerstand und 22° G. 27·5 cm³ feuchten Stickstoff.

	Gefunden			Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O
	I.	II.	III.	
C	76·80	76·92	—	76·80
H	5·60	5·85	—	5·60
N	—	—	11·27	11·20

Die Constitution dieser Verbindung lässt sich mit Rücksicht auf die beim Anilin von Knorr¹ angeführten Thatsachen nach folgendem Schema bezeichnen:

¹ Annalen, 236, 112.



Amidophenylenoxylepidin.

Dioxydilepidin.

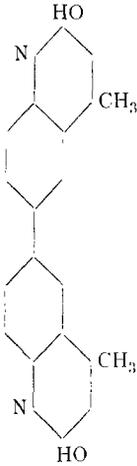
Entsteht in analoger Weise wie das vorher erwähnte Chinolinderivat aus Diacetessigsäurebenzidinid und 5–6 Theilen concentrirter Schwefelsäure nach zwölfstündigem Stehenlassen. In Wasser gegossen fällt das Product weiss und flockig; beim Filtriren färbt es sich eigenthümlich grün; es ist in Alkohol und Äther äusserst schwer löslich und wird von kochendem Eisessig auch nur wenig aufgenommen. Verdünnte Mineralsäuren und Alkalien lösen das Product nicht, wohl aber concentrirte Schwefelsäure; geringe Mengen Wasser fällen es fast quantitativ. Es schmilzt über 300° ; mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung. Die Unlöslichkeit dieser Substanz in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln erschwert sehr eine weitere Untersuchung derselben.

Analyse:

- I. 0.1559 g Substanz gaben verbrannt 0.4320 g Kohlensäure und 0.0750 g Wasser.
 II. 0.1993 g Substanz gaben nach Dumas bei 750 mm Barometerstand und 24° C. 15 cm^3 feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_2$
C.....	75.57	75.94
H.....	5.34	5.03
N.....	8.79	8.86

Unter Berücksichtigung der Strukturformel des Amido-phenylenoxylepidins dürfte die des Dioxylepidins durch nachfolgende Skizze charakterisirt sein:



Zum Schlusse möchte ich noch die angenehme Pflicht erfüllen, Herrn Prof. Dr. E. Lippmann meinen höflichsten Dank für die werkhätige Unterstützung auszusprechen, welche er mir in aller Richtung hin während der Ausführung dieser meiner Arbeit angedeihen liess.