

mehrmaligem Umlösen bei 220—221° schmolz. Die Verbindung ist ihren Löslichkeitsverhältnissen und anderen Eigenschaften nach identisch mit dem Dihydrizon des Benzils (Schmp. 225°).

Wir hatten zu wenig davon bekommen, um eine Analyse damit ausführen zu können.

Universitäts-Laboratorium Zürich.

Abtheilung des Hrn. Prof. V. Merz.

258. Aug. Bischler und Ed. Burkart: Zur Kenntniss der Phenmiazinderivate.

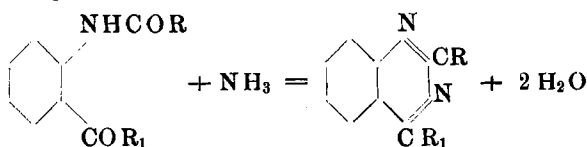
[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Mai).

In der erten Abhandlung über Phenmiazinderivate hat der eine von uns mit Herrn D. Barad¹⁾ über die Phen- β -alkyl- α -phenylmiazine berichtet. Gegenstand vorliegender Mittheilung sind zwei Phenoxy-miazine und das Phendimethylmiazin.

Die Phenoxy-miazine, die wir erhalten haben, sind schon von Weddige beschrieben worden. Wir haben diese Körper nur dargestellt, um die allgemeine Anwendbarkeit der von Aug. Bischler²⁾ angegebenen Phenmiazinsynthese zu prüfen.

Nach derselben werden Acidyllderivate von *o*-Amidocarbonylverbindungen mit Ammoniak in Phenmiazinderivate übergeführt, gemäss der Gleichung:



Es handelte sich darum, ob R_1 ., ausser einem Wasserstoffatom oder Alkyl, gleich sein kann einer Hydroxylgruppe, ob also die Acidyl-*o*-amidobenzoësäuren beim Erhitzen mit Ammoniak zu Phenoxy-miazinen condensirt werden können.

Die Versuchsergebnisse sind, wie das aus folgender Beschreibung zu ersehen ist, positiv ausgefallen.

Versuch I. Das trockene Ammoniumsalz der Formyl-*o*-amidobenzoësäure wurde in einem Fractionskolben im Oelbad erhitzt. Die Substanz schmolz zusammen, wobei Wasser abgegeben wurde, zuerst bei 140° und später bei 220°; ausser Wasser entwich auch noch

¹⁾ Diese Berichte 25, 3080. ²⁾ Diese Berichte 24, 506.

ein wenig Ammoniak. Bei 220° schäumte die Masse dazu stark, der Fluss wurde aber nach einiger Zeit ruhiger, was das Ende der Reaction anzeigte. Beim weiteren Erhitzen über freier Flamme destillirte bei etwa 360° ein im Rohr fest werdender Körper; als Rückstand blieb ziemlich viel verkohlte Substanz.

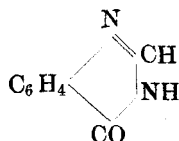
Um diese Verkohlung zu vermeiden, giesst man am besten das bis zum Siedepunkte erhitzte Reactionsproduct in eine Schaal, pulverisirt es nach dem Erkalten und krystallisirt aus Alkohol um. Reinkrystallisiren ist am besten aus Benzol vorzunehmen, in welchem die Verbindung schwer löslich ist. Schmelzpunkt 209°.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O$.

Procente: C 65.75, H 4.10.

Gef. « » 65.55, » 4.15.

Sowohl die Resultate der Elementaranalyse, wie der Schmelzpunkt und andere Eigenschaften stimmen für die von Weddige beschriebene Verbindung:



Die Formyl-*o*-amidobenzoësäure condensirt sich somit beim Erhitzen mit Ammoniak zu Phen- α -oxymiazin.

Die Ausbeute war eine geringe.

Beim Erhitzen der Acetyl-*o*-amidobenzoësäure mit Ammoniak wurden ähnliche Erscheinungen beobachtet, wie bei der Formylverbindung. Der resultirende Körper war allen Eigenschaften nach identisch mit dem β -Methyl- δ -oxychinazolin von Weddige.

Schmp. 231°.

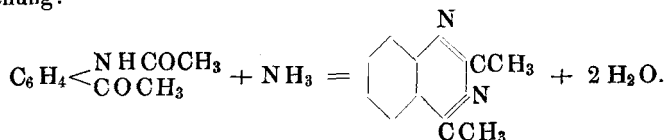
Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O$.

Procente: C 67.50, H 5.00.

Gef. » » 67.29, » 5.11.

Phendimethylmiazin.

Acetyl-*o*-amidoacetophenon condensirt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak zu dem Phendimethylmiazin entsprechend der Gleichung:



Zur Herstellung dieses Miazins wurde ein Theil der Acetylverbindung mit ungefähr 5 Theilen alkoholischem Ammoniak 6 Stunden im Rohre auf 130—150° erbitzt. Der Röhreninhalt färbte sich nur

gelblich. Sodann wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und die zurückgebliebene halb feste, gelblichweisse Krystallmasse aus warmem Wasser, in welchem sie sich leicht löste, umkrystallisirt.

Die so gewonnenen Krystalle bilden schneeweisse, verfilzte Nadeln mit schönem Atlasglanze. Schmp. 72° .

Die Analyse und das Verhalten wiesen darauf hin, dass ein Hydrat des Phendimethylmiazins mit zwei Molekülen Krystallwasser vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2 + 2H_2O$.

Procente: N 14.43.

Gef. » » 14.21.

Dieses Hydrat giebt bereits im Exsiccator über Schwefelsäure einen grossen Theil seines Hydratwassers ab, wobei es sich in ein sehr dickflüssiges Oel mit Miazingeruch verwandelt; man muss es daher auf Thon an der Luft trocknen.

Vollständig wird das Wasser erst beim Erhitzen abgegeben; bei $100-110^{\circ}$ entweicht der letzte Rest. Erhitzt man weiter, so steigt die Temperatur bis über 200° und die wasserfreie Base destillirt unzersetzt über. Sdp. 249° bei 713 mm Barometerstand.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$.

Procente: C 75.95, H 6.33, N 17.72.

Gef. » » 75.65, 6.59, » 17.49.

Das Phendimethylmiazin ist nach einmaligem Fractioniren ein gelbes, ziemlich dickes Oel von starker, gelbgrüner Fluorescenz. Nach zweimaligem Destilliren erhält man das Miazin als ein farbloses Oel. Frisch destillirt riecht es angenehm, bei der Aufbewahrung nimmt es den Geruch von Mäusen an.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es reichlich löslich, aus warmem Wasser krystallisirt sein Hydrat zum grössten Theil aus. — In dünnen Schichten bildet sich aus dem öligen Miazin an der Luft, und besonders leicht beim Anhauchen, sofort das krystallinische Hydrat.

Aus der mit Salzsäure versetzten concentrirten wässrigen Lösung des Miazinhydrates fällt auf Zusatz von Platinchlorid ein orangegefärbter Niederschlag aus. Dieses Platindoppelsalz ist ausser in Wasser und Salzsäure in den gewöhnlichen Solventien schwer löslich.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Eine starke Lösung des mit Salzsäure versetzten Miazinhydrates wurde mit einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure versetzt. Es schied sich dabei die Doppelverbindung sofort als mikrokrystallinisches Pulver aus. Dasselbe bildet aus wässrigem Weingeist umkrystallisirt gelb gefärbte Krusten. Schmelzpunkt gegen 170° unter vollständiger Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: N 18.08.
 Gef. » » 18.12.

Das Prikrat ist nur wenig löslich in warmem Alkohol, Aether oder Benzol, in Wasser selbst beim Kochen so gut wie unlöslich.

Anhang. Es war wahrscheinlich anzunehmen, dass man auf dieselbe Weise, wie das Phendimethylmiazin aus Acetyl-*o*-amidoacetophenon, auch das Phenmonomethylmiazin aus der entsprechenden Formylverbindung erhalten könne.

Um zunächst das Formyl-*o*-amidoacetophenon darzustellen, wurde das Amidoketon mit 3—4 Theilen Ameisensäure 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht und nach dem Abkühlen mit Soda neutralisirt. Die ausgeschiedene braune, dickflüssige Masse wurde mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umgelöst.

Das Formiat krystallisirt aus heissem Alkohol in kurzen Nadeln von gelber (chamois) Farbe. Schmp. 107°.

Die Analysen ergaben jedoch, dass sich hier nicht die einfache Formylverbindung des Amidoacetophenons, sondern ein complicirter Körper gebildet hatte. Die Analysenergebnisse stimmen für eine formylirte Verbindung, die sich aus zwei Molekülen *o*-Amidoacetophenon unter Austritt von zwei Molekülen Wasser gebildet hatte, nämlich für den Körper von der Formel $C_{17}H_{14}N_2O$.

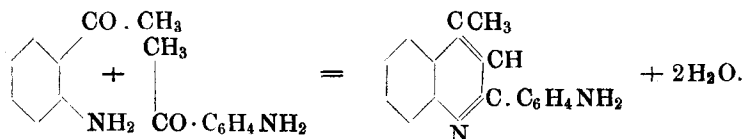
Analyse: Ber. Procente: C 77.86, H 5.34, N 10.68.
 Gef. » » 77.65, » 5.40, » 10.63 u. 10.60.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Phenol:
 Ber. 262, gef. 232.

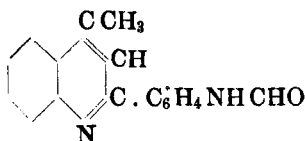
Der Körper verbrennt nur sehr schwer; dem ist es zuzuschreiben, dass von drei Kohlenwasserstoffanalysen (mit Kupferoxyd) der Kohlenstoff erheblich variierte, während der Wasserstoff gut stimmte. Dagegen gab eine Verbrennung, die mit Bleichromat ausgeführt wurde, die oben angeführten gut stimmenden Zahlen.

Der Körper ist in kaltem Benzol, Chloroform und heissem Alkohol reichlich löslich, in Aether oder Ligroin kaum löslich.

Die Verbindung $C_{17}H_{14}N_2O$ wird sich wahrscheinlich aus 2 Mol. *o*-Amidoacetophenon unter Austritt von Wasser nach der Gleichung bilden:



Auf dieses Condensationsproduct wirkt dann die Ameisensäure weiter ein, indem die freibleibende Amidogruppe formylirt wird und zuletzt der Körper entsteht:



(Nach Beilstein als Formyl-*o*-Amido-Py-2-Phenyl-Py-4-Methylchinolin zu benennen.)

Die Verbindung ist isomer mit dem Flavanilin von O. Fischer¹⁾, unterscheidet sich nur durch die Stellung der Amidogruppe, welche im obigen Product die Ortho- und im Flavanilin die Parastellung einnimmt.

Dass die Reaction bei obigem Chinolinderivat in dem angenommenen Sinne verlaufen kann, ist durchaus nicht bedenklich. Ein Gemisch von *o*-Amidoacetophenon und *p*-Amidoacetophenon giebt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 90° *p*-Amidoflavolin²⁾ das eigentliche Flavanilin.

Allerdings soll *o*-Amidoacetophenon beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 230° ebenfalls Flavanilin¹⁾ bilden, obwohl nur in ganz geringer Ausbeute. In welcher Phase die Amidogruppe aus der Ortho- in die Parastellung wandert, um Flavanilin mit —NH₂ in Para zu geben, wird schwer zu entscheiden sein.

Die Zusammensetzung des Formyl-iso-flavanilins wird durch die Spaltung mit Salzsäure bestätigt.

Salzsaures Isoflavanilin, C₁₆H₁₄N₂ · 2HCl.

Die Formylverbindung löst sich äusserst leicht in kalter concentrirter Salzsäure mit röthlicher Färbung; schon beim schwachen Erwärmen der Lösung wird die Formylgruppe abgespalten und das salzsaure Salz der Base fällt sofort mikrokristallinisch aus, da es in concentrirter heisser oder kalter Salzsäure nur sehr wenig löslich ist. Rosaroths Pulver, das sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzt.

Analyse: Ber. für C₁₆H₁₆N₂Cl₂.

Procente: Cl 23.05.

Gef. » » 22.95.

Das Salz ist mit intensiv gelber Färbung reichlich löslich in kaltem Wasser und Alkohol; in Aether, Benzol und Chloroform auch beim Kochen unlöslich.

Beim Behandeln der wässrigen oder alkoholischen Lösung des Salzes mit Natriumnitrit und nachherigem Kochen mit Alkohol oder alkalischer Zinnchlorürlösung haben wir nur harzige Producte erhalten. Allerdings stand uns nur wenig von dem Salze zur Verfügung.

¹⁾ Diese Berichte 16, 73.

²⁾ Diese Berichte 19, 1038.