

510 v. Niementowski: Deriv. d. m-Meth.-o-Uramidobenzoyls.

	Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
N	16,27	16,07 %.

Das Acetylcaproyl war bis jetzt nicht dargestellt worden; wir gedenken daher es zu untersuchen; es sei indessen gleich bemerkt, dass man aus der intensiv gelben Färbung der von uns erhaltenen Substanz, und aus der Thatsache, dass sie ein Dioxim liefert, welches sich in Alkalien farblos auflöst, den Schluss ziehen darf, dass es sich wirklich um ein α -Diketon handelt.

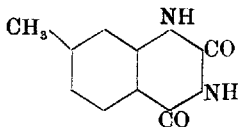
Turin, Universitätslaboratorium, im März 1895.

Derivate des m-Methyl-o-Uramidobenzoyls;

von

St. von Niementowski.

Vor mehreren Jahren wurde in diesem Journale¹⁾ die Darstellung eines Abkömmlings der Chinazolinbasen, des m-Methyl-o-Uramidobenzoyls



aus der m-Homoanthranilsäure, resp. ihrem Amide, beschrieben. Seither wurde dieser Körper auch aus der entsprechenden Carboxäthylverbindung gewonnen und in seinen weiteren Derivaten näher untersucht, worüber in der Sitzung vom 20. Mai 1891 der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abtheilung der Akademie der Wissenschaften in Krakau berichtet wurde.²⁾ Im Auszuge mögen die Resultate der Untersuchung auch an dieser Stelle Platz finden.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 40, 21.

²⁾ Rozprawy Wydz. matem.-przyrodniczego 24, 1.

Carboxäthyl-o-Amido-p-Toluyramid.

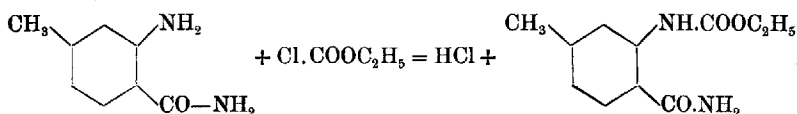
Gehörig gepulvertes o-Amido-p-Toluyramid, Schmelzp. 146° , wurde in Partien von 3—5 Grm. bis zur Bildung einer teigigen Masse mit chlorameisensaurem Aethylester versetzt und sich selbst überlassen. In Folge der stark entwickelten Reactionswärme vollzieht sich die Einwirkung der Componenten ohne Wärmezufuhr von aussen in kurzer Zeit. Das erkaltete Reactionsprodukt wurde auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet dann weisse, lange Nadeln vom Schmelzp. 171° .

0,1675 Grm. der lufttrocknen Substanz gaben 19 Ccm. N bei $18,5^{\circ}$ und 739 Mm. Barometerstand.

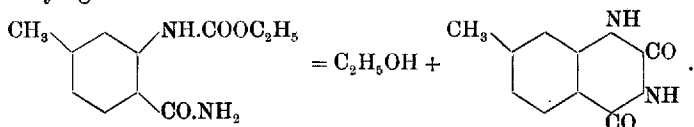
	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_3$:	Gefunden:
N	12,61	12,76 %.

Das Carboxäthylamidotoluyramid ist in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Benzol, besonders in der Siedehitze sehr leicht löslich, — dagegen schwer löslich in siedendem Wasser; es krystallisirt daraus in haarfeinen Nadeln.

Nachdem im alkalisirten Filtrate des rohen Carboxäthylamidotoluyramids nur Spuren ölicher Verunreinigungen und in letzten Mutterlaugen dieser Substanz geringe Mengen unveränderten o-Amido-p-Toluyramids aufgefunden wurden, verläuft die Reaction offenbar glatt nach der Gleichung:



Aus diesem Reactionsprodukte wurde unter Alkoholabspaltung auf verschiedenen Wegen m-Methyl-o-Uramidobenzoyl gewonnen:



Etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt (ca. 180°), geräth das Carboxäthyl-o-amido-p-toluyramid in lebhaftes Schäumen, welches die sich entwickelnden Alkoholdämpfe verursachen.

Es erstarrt dann zur gelben Masse, die aus Eisessig in wohl ausgebildeten Blättern auskrystallisirt. Noch glatter und reiner erhält man das m-Methyl-o-Uramidobenzoyl durch Auflösen des Carboxäthyl-o-amido-p-toluylamids in heissen Alkalilaugen und darauffolgendes Ausfällen mit Mineralsäuren. Das ausgeschiedene Produkt besitzt den Schmelzpunkt des reinen m-Methyl-o-Uramidobenzoyls.

Bzüglich des Schmelzpunktes der letztthin genannten Substanz habe ich nachzutragen, dass derselbe scharf bei 317° liegt. Als recht charakteristisch sei auch angeführt, dass m-Methyl-o-Uramidobenzoyl mit Phenylhydrazin längere Zeit gekocht werden darf, und dass es daraus unverändert in weissen Blättern auskrystallisirt.

Nitro-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl.

Je ein Theil reinen m-Methyl-o-Uramidobenzoyls wurde in kleinen Partien in je 4 Theile Salpetersäure vom spec. Gew. 1,53 eingetragen, mit der Vorsicht, dass die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 30° — 40° steige. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wurde das Reactionsprodukt in Wasser gegossen, auf dem Filter gut ausgewaschen, auf porösem Porcellan getrocknet und aus siedendem Eisessig umkrystallisirt.

Die lufttrockne Substanz enthält 1 Mol. Krystall-Eisessig.

1. 0,8929 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 115° 0,1907 Grm. Eisessig.

2. 0,1878 Grm. Substanz, bei 115° getrocknet, gaben 0,3388 Grm. CO_2 und 0,0586 Grm. Wasser.

3. 0,2064 Grm. derselben Substanz gaben 34,8 Ccm. Stickstoff bei $14,3^{\circ}$ und 730 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für	Gefunden:
	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$:	1.
Eisessig	21,35	21,35 %.

Berechnet für			Gefunden:	
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{NO}_2 \end{array} \text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CO}-\text{NH} \\ \diagup \\ \text{NH}-\text{CO} \end{array}$	2.	3.
C_9	108	48,87	49,20 %	—
H_7	7	3,17	3,46 „	—
N_3	42	19,00 %	—	19,05 %
O_4	64	28,96 „	—	—
	221	100,00 %	—	—

Das Nitro-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl krystallisirt aus Eisessig in viereckigen Täfelchen, deren Ecken manchmal abgestumpft sind, aus rasch erkaltenden Lösungen krystallisirt es in schmalen Stäbchen. Es schmilzt unter Schwärzung und Zersetzung bei 326°. In den meisten organischen Solventien entweder unlöslich oder erst in der Siedehitze sehr schwer löslich; verhältnissmässig am besten löslich in Eisessig. Im Wasser unlöslich. Besitzt ausgesprochen sauren Charakter.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in kurzen, gelben, haarfeinen Nadeln, die sich zu kompakten Kügelchen zusammenballen. In Wasser leicht löslich.

Das Kaliumsalz krystallisirt in verästelten, gelben Nadeln. Ist in Wasser ebenfalls leicht löslich.

Amido-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl.

Durch ca. einstündiges Kochenlassen von 12 Grm. Nitro-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl mit 18 Grm. Zinn und 50 Grm. Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 wurde die gelbe Nitroverbindung in Lösung gebracht. Aus dem filtrirten, braunroth gefärbten Reactionsprodukte krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Salz der Base in gelben, zu Warzen gruppirten Nadeln. Dasselbe wurde zwei Mal aus Wasser umkrystallisirt, jedes Mal unter Zusatz geringer Mengen Salzsäure, um der Dissociation des Salzes in freie Base vorzubeugen, und schliesslich in heisser, wässriger Lösung mit Ammoniak zersetzt. Das als schlammige Masse das ganze Gefäss erfüllende, aus graugelben Nadelchen bestehende Amidomethyluramidobenzoyl wurde mit Wasser ausgewaschen, auf Thontellern getrocknet und aus Amylalkohol zur Analyse umkrystallisirt.

0,1491 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 28 Ccm. Stickstoff bei 13,5° und 729 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_9H_9N_3O_2$:	Gefunden:
Stickstoff	21,99	21,26 %.

Amido-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl schmilzt im Capillarröhrchen bei 308° zur schwarzen Flüssigkeit. In organischen Solventien und im Wasser beinahe absolut unlöslich. Sehr schwer löslich in siedendem Amylalkohol. Krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in feinen, grauen Nadeln.

514 v. Niementowski: Deriv. d. m-Meth.-o-Uramidobenzoyls.

Löslich in Mineralsäuren unter Bildung von Salzen, die durch Alkalien unter Ausscheidung der freien Base zersetzt werden.

Das Chlorhydrat bildet nieren- und warzenförmig gruppirte Nadeln.

Das Sulfat. Dieselbe Krystallform, nur sind die Nadeln bedeutend feiner, daraus entstehende Nieren und Warzen kompakter.

Das Nitrat bildet concentrisch gruppirte, lange, spiessige Nadeln.

Dinitro-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl.

Der Vorgang, der zur Bildung dieses Körpers führte, ist im ersten Stadium identisch mit demjenigen bei der Mononitroverbindung. Erst nachdem alles m-Methyl-o-Uramidobenzoyl in der vierfachen Menge rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,53) gelöst worden, wurde der Kolbeninhalt so lange bei der Siedetemperatur der Säure erhalten, als noch Stickoxyddämpfe entwichen. Sobald die Entwicklung derselben aufhörte, wurde erkalten gelassen und in Eiswasser gegossen. Das gewaschene und getrocknete Nitroprodukt wurde zur Analyse aus Amylalkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 96% der theoretischen.

1. 0,2921 Grm. bei 105° getrockneter Substanz gaben 0,4400 Grm. Kohlensäure und 0,0661 Grm. Wasser.

2. 0,1458 Grm. derselben Substanz gaben 28 Ccm. Stickstoff bei 16,5° und 738 Mm. Barometerstand.

Berechnet für			Gefunden:	
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H} \\ \diagdown \\ (\text{NO}_2)_2 \end{array} \begin{array}{l} \text{CO-NH} \\ \\ \text{NH-CO} \end{array}$	1.	2.
C ₉	108	40,60	41,08 %	—
H ₆	6	2,26	2,51 „	—
N ₄	56	21,05	—	21,76 %
O ₆	96	36,09	—	—
	266	100,00 %	—	—

Dinitro-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl bräunt sich im Capillarrohr bei ca. 280°, schmilzt mit Zersetzung bei 294°. In organischen Solventien, mit Ausnahme von Eisessig und Amylalkohol, unlöslich. Aus Eisessig krystallisirt es in hellgelben, gewöhnlich sechseckigen Kryställchen, die bei gekreuzten Nicols beobachtet, lebhaft Polarisationserscheinungen zeigen.

Im Gegensatz zu denjenigen der Mononitroverbindung enthalten diese keinen Krystalleisessig. Aus Amylalkohol krystallisirt es in grauen, perlmutterähnlich glänzenden Blättern. Zwei Nitrogruppen, die in der Substanz enthalten sind, ertheilen ihr einen ausgeprägt sauren Charakter. Sie ist leicht löslich in Alkalien unter Bildung von Salzen, und ihr Ammoniumsalz bildet mit Salzen der Erdalkalimetalle oder der Schwermetalle meist schwer lösliche Niederschläge.

Näher untersucht wurden

das Ammoniumsalz.

Gelbe Nadeln, 3 Mol. Krystallwasser enthaltend.

1. 0,2811 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 110° 0,0466 Grm. Wasser.

2. 0,1365 Grm. lufttrockner Substanz gaben 25,2 Ccm. Stickstoff bei 13° und 744 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_9H_8N_4O_6 + 3H_2O$:	1. 2.
Wasser	16,02	16,57 % —
Stickstoff	20,77	— 21,40 %.

Das Natriumsalz. Dunkelgelbe, feine Nadeln, die sich büschelförmig gruppiren.

Das Baryumsalz. Feine, concentrisch gruppirte Nadeln, durch Umsetzen von Chlorbaryum mit der heissen, wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes erhalten.

Diamido-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl.

Zum Zwecke der Darstellung dieser Verbindung wurde das Dinitro-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl mit 3 Theilen Zinn und 6 Theilen conc. Salzsäure (spec. Gew. 1,19), verdünnt durch vierfache Menge Wasser, zwei Stunden lang im Kolben gekocht und heiss filtrirt. Es krystallisirt im Filtrate das salzsaure Salz der Base in Form röthlichgelber Nadeln, am Filter bleiben dunkler gefärbte Massen, die nochmals, ebenso wie das Ausgangsmaterial behandelt, neue Mengen des salzsauren Salzes liefern. Beim Umkrystallisiren aus Wasser geht die Farbe des Salzes in Grasgrün über. In heisser, wässriger Lösung mit Ammoniak versetzt, liefert die Substanz die Ausscheidung der freien Base in lilla-grauen Nadeln. Diese wurden bei 110° getrocknet und analysirt.

516 v. Niementowski: Deriv. d. m-Meth.-o-Uramidobenzoyls.

1. 0,1776 Grm. gaben 0,3372 Grm. CO₂ und 0,0808 Grm. Wasser.

2. 0,1279 Grm. gaben 30,4 Ccm. Stickstoff bei 13,8° und 737 Mm. Barometerstand.

Berechnet für			Gefunden:	
			1.	2.
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H} \\ \diagdown \\ (\text{NH}_2)_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CO-NH} \\ \\ \text{NH-CO} \end{array}$		
C ₉	108	52,42	51,78 %	—
H ₁₀	10	4,86	5,05 „	—
N ₄	56	27,19	—	27,18 %
O ₂	32	15,53 %	—	—

Das Diamido-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl schmilzt ohne Zersetzung bei 333°. Von indifferenten Lösungsmitteln nimmt es in sehr geringen Mengen nur der Aethyl- und Amylalkohol auf. Es kann aus mit Ammoniak versetztem heissem Wasser umkrystallisirt werden, es ist nämlich in solchem ammoniakalischem Wasser ziemlich leicht mit röthlicher Farbe und grünlicher, sehr deutlicher Fluorescenz löslich und krystallisirt daraus in äusserst feinen, mikroskopischen Nadeln. Die schwach ammoniakalisch-wässrigen Lösungen der Base nehmen mit der Zeit an der Luft violette Farbe an, und scheiden in violetten Flocken ein Oxydationsprodukt aus.

Mit Säuren giebt es ziemlich schwer lösliche Salze.

Das Chlorhydrat und das Nitrat bilden mikroskopische, feine Nadeln.

Das Sulfat ballt sich zu wolligen Massen aus haarfeinen, gekräuselten Nadeln zusammen. Es ist das schwerst lösliche der angeführten Salze.

Das Diacetylderivat des Diamido-m-Methyl-o-Uramidobenzoyls.

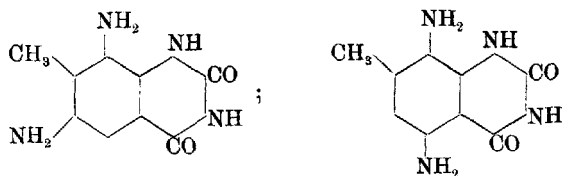
Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids bei Gegenwart geschmolzenen Natriumacetats auf das Diamido-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl wurde zum Zwecke der Feststellung der Constitution der Base unternommen. Das Ausbleiben der Imidazolbildung würde die benachbarte Stellung beider Amidogruppen gegeneinander ausschliessen, was auch der Versuch bestätigte. Es entstand nämlich ein Diacetylderivat, welches bei 345° noch nicht schmolz, und welches wegen seiner Unlöslichkeit in sämtlichen Lösungsmitteln im rohen Zustande analysirt werden musste.

0,1719 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 29,2 Ccm. Stickstoff bei 13,5° und 735 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_4O_4$:	Gefunden:
Stickstoff	19,31	19,39 %.

Dieses Produkt konnte durch halbstündiges Kochenlassen mit verdünnter Salzsäure zum salzsauren Diamidomethyluramidobenzoyl verseift werden, ein Verhalten, welches die Natur des Körpers als Diacetylderivates bestätigt.

Auf Grund dieser Versuche erscheint mir eine der zwei folgenden Formeln



für das Diamidomethyluramidobenzoyl möglich.

Lemberg, April 1895.

Beitrag zur Frage der Analogie im Verhalten von Halogenalkylenen gegen Natrium und ähnlich wirkende Metalle einerseits und Mercaptide andererseits;

von

R. Otto und K. Mühle.

(Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Gelegentlich seiner Arbeiten auf dem Gebiete der Sulfone erkannte der Eine von uns eine bemerkenswerthe Analogie in dem Verhalten von Halogenalkylenen gegen Mercaptide und dem jener Verbindungen gegen Natrium wie ähnlich wirkende Metalle. In der betreffenden, „Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Aethylendiphenylsulfons und Aethylenditolylsulfons nebst Mittheilungen über das Verhalten von Mercaptiden gegen Halogenalkylene“ betitelten Abhandlung¹⁾ wurde

¹⁾ Dies. Journ. [2] 51, 286.