

den Schmelzp. 178° zeigte und sich mit Benzaldehyd zu einem bei 196° schmelzenden Körper condensirte. Es hatte sich also durch Austausch der Amidogruppe gegen den Phenylhydrazinrest derselbe Körper gebildet, der bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloracetamid zuerst isolirt wurde.

III. Unsymmetrisches Phenylhydrazidoacet- p-amidodimethylanilin;

von Jos. Všetečka.

Chloracetyl-p-amidodimethylanilin,

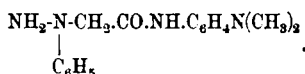


Zu einer durch ein Kältegemisch gut gekühlten Lösung von 90 g *p-Amidodimethylanilin* in Aether werden 75 g *Chloracetylchlorid*, in 200 ccm Aether gelöst, unter Umrühren langsam hinzugefügt. Das Reactionsproduct scheidet sich in Form seines Chlorhydrates als schneeweisser Krystallbrei aus.

Der Niederschlag wird nach einigem Stehen abgesogen, mit Aether gewaschen, durch Erwärmen auf dem Wasserbade von den letzten Resten desselben befreit und nach dem Auflösen in Wasser mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Es fallen weisse Flocken aus; nach dem Abfiltriren wird aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die Base vom Schmelzpunkt 146—147° in feinen, weissen Nadeln erhalten wird.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und in Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Cl}$	Gefunden
N	13,18	13,28
Cl	16,71	17,06

Unsymmetrisches Phenylhydrazidoacet-p-amidodimethylanilin,

Kocht man eine Lösung der Chloracetylverbindung in Alkohol oder in Benzol einige Stunden mit Phenylhydrazin, so wird keine Einwirkung erzielt. Es zeigte sich, dass man die Körper ohne Lösungsmittel zusammen erwärmen muss, um eine Reaction herbeizuführen, so dass nun nach folgender Methode gearbeitet wurde.

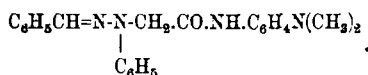
80 g Chloracetylbase werden mit 80 g Phenylhydrazin vermischt in einer Schale auf dem Wasserbade unter Umrühren erwärmt. Sobald eine Gasentwicklung wahrzunehmen ist, entfernt man das Gefäß vom Wasserbade und rührt tüchtig um, kühlt eventuell durch Einstellen in Eiswasser, wenn die Temperatur des Gemenges zu hoch gestiegen war. Nach dem Erkalten wird aufs Neue erwärmt; man wiederholt diese Operation so oft, bis die Masse ganz zähe wird. Die nach dem Erkalten erstarrte Schmelze wird mit Wasser zerrieben und gut ausgewaschen. Es resultirt so ein gelbes Pulver, das man mehrmals, unter Zusatz von Thierkohle, aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Der Körper bildet schwach gelbe Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 134—135°, und ist in heissem Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol und in Aether schwer, in Wasser nicht löslich.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ON}_4$	
C	67,61	67,47
H	7,04	7,32
N	19,72	19,65

Eine alkoholische Lösung der Verbindung reducirt Silbernitrat schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Erwärmen.

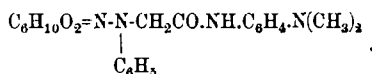
Benzalverbindung,



Gleiche Moleküle Phenylhydrazidokörper und Benzaldehyd werden in alkoholischer Lösung eine Stunde lang gekocht. Nach dem Erkalten fallen gelbliche Nadeln aus; aus Alkohol mit etwas Thierkohle umkrystallisirt stellt die Verbindung kleine, weisse Nadelchen vor; sie hat den Schmelzp. 184—185° und ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in kochendem Eisessig.

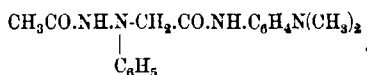
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{ON}_4$	
C	74,19	74,24
H	6,45	6,54
N	15,05	15,31

Verbindung mit Acetessigester,



Sie wird ebenso wie die Benzalverbindung dargestellt. Feine, weisse, in heissem Alkohol ziemlich schwierig lösliche nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 185°.

Acetylverbindung.



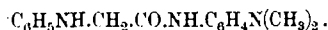
16 g Phenylhydrazidoderivat werden in 10 g Essigsäureanhydrid gelöst und eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird in Eiswasser gegossen und mit Soda neutralisirt, worauf sich weisse Flocken ausscheiden. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bildet der Körper weisse, perlmutterglänzende Blättchen und zeigt den Schmelzpunkt 158°.

Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol und in Aether.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{22}O_2N_4$	
N	17,18	17,35

Es wurde schliesslich noch versucht, das Phenylhydrazidoderivat auf indirecte Weise synthetisch darzustellen, ausgehend von der *Phenylglycin-(Anilido-)Verbindung*.

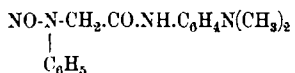
Phenylglycin-p-amidodimethylanilin,



10 g Chloracetyl-p-amidodimethylanilin werden mit 9 g Anilin in einem Kölbchen auf freier Flamme vorsichtig erwärmt; sowie die ersten Gasbläschen aufzusteigen beginnen, entfernt man den Brenner; die Reaction geht jetzt von selbst weiter und wird nur gegen Ende durch kurzes Erhitzen vervollständigt. Die Schmelze wird mit Wasser zerrieben, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, man erhält undeutliche, weisse Krystalle, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol sind und bei 122—134° schmelzen.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{19}ON_3$	
N	15,61	15,85

Nitrosophenylglycin-p-amidodimethylanilin,



Ein Molekül Anilidoderivat wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst, gekühlt und tropfenweise mit einem Molekül Nitrit, in Wasser gelöst, versetzt. Nach kurzem Stehen wird mit Soda neutralisirt; das in gelben Flocken ausgeschiedene Nitrosamin bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kurze, weisse Nadeln, schmilzt bei 165° und ist ziemlich schwer in Alkohol löslich.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{18}O_2N_2$	
N	18,79	19,05

Die Liebermann'sche Reaction zeigt der Körper nicht.

