

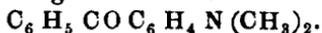
## 247. Otto Fischer: Ueber Monobenzoyldimethylanilin.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Dimethylanilin hat Hr. Michler (diese Berichte IX, 1901) Dibenzoyldimethylanilin erhalten; es geht also bei diesem Vorgange gleich zweimal der Benzoylrest in das Methylanilin. Es gelingt jedoch mit Leichtigkeit auch das Monobenzoyldimethylanilin in beliebigen Quantitäten zu erhalten, wenn man sich der schönen Methode bedient, vermittelt welcher die H.H. Merz und Kollarits (Ber. V, 447 und VI, 536) eine Reihe von Ketonen dargestellt und beschrieben haben.

Man erwärmt während 6—8 Stunden ein Gemisch von Benzoëssäure und Dimethylanilin mit Phosphorsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre auf 180—200°. In dieser Weise wird ein dickes Oel, über der Phosphorsäure abgeschieden, erhalten, welches man mit Aether aufnimmt, die ätherische Lösung zur Entfernung der unangegriffenen Benzoëssäure zuerst mit Kalilauge, später um Dimethylanilin zu entfernen mit Salzsäure behandelt. Die Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers ein dickes Oel, welches man der fractionirten Destillation unterwirft. Man erhält dabei ein constant zwischen 330—335° siedendes Oel, welches nach mehrwöchentlichem Stehen vollständig erstarrt war. Die durch Abpressen von noch anhängendem Oele befreiten Krystalle werden am besten aus Petroleumäther umkrystallisirt, woraus das Benzoyldimethylanilin in schönen, weissen, zu Rosetten vereinigten Nadeln auskrystallisirt. Das Benzoyldimethylanilin ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas weniger leicht in Petroleumäther. Es lässt sich in der beschriebenen Weise in beliebigen Quantitäten erhalten, so erhielt ich beispielsweise aus 100 Gr. Benzoëssäure, 100 Gr. Dimethylanilin und 80—100 Gr. Phosphorsäure über 60 Gr. constant siedendes Produkt, während 30 Gr. Benzoëssäure im reinen Zustande wieder gewonnen wurden. Das Benzoyldimethylanilin besitzt keine basischen Eigenschaften, sein Schmelzpunkt liegt bei 38°.

Die Analyse bestätigte die erwartete Formel:



	Gefunden.	Berechnet.
C	79.9	80.8
H	6.77	6.66
N	6.4	6.2

Mit Salpetersäure bildet das Benzoyldimethylanilin ein in warzenförmigen Krystallen krystallisirendes Binitroderivat. Man erhält letzteres durch Eintragen des Körpers in rauchende Salpetersäure und kurzes, gelindes Erwärmen. Die durch Wasser abgeschiedene, weissgelbe,

harzige Masse wird in Eisessig gelöst und mit soviel Wasser versetzt bis eine dauernde Trübung entsteht, wobei dann allmählig das Nitroprodukt in Warzen auskrystallisirt.

Das Binitrobenzoyldimethylanilin schmilzt bei 142°. (Gefunden C = 56.9; H = 4.1; berechnet 57.1; H = 4.1 pCt.)

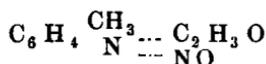
Mit Brom erhält man aus dem Benzoyldimethylanilin ein in Nadeln krystallisirendes Bromderivat. Näheres Studium vorbehalten.

#### 248. Otto Fischer: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf substituirte Säureamide.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Im vorigen Jahrgange dieser Berichte S. 463 habe ich einen Körper beschrieben, der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetanilid entsteht. Durch sein Verhalten wurde dieser Körper als eine Nitrosoverbindung des Acetanilids erkannt. Es war zu erwarten, dass auch andere substituirte Säureamide dieser Reaction fähig seien. Es hat sich dabei herausgestellt, dass man bei den Aniliden der Fettsäureradiale diese Reaction verallgemeinern kann, dass dagegen das Benzanilid diese Reaction nicht giebt.

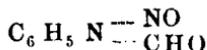
#### Nitrosoacetparatoluid



wurde in gleicher Weise erhalten, wie das Nitrosoacetanilid. Es schmilzt bei 80° unter Zersetzung, ist in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig sehr leicht löslich, etwas schwerer in Petroleumäther, aus dem es in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt. Beim stärkeren Erhitzen verpufft der Körper, beim Kochen mit Wasser wird er ebenfalls schon zersetzt. Beim Reduciren treten dieselben Erscheinungen ein, wie bei der Reduction des Nitrosoacetanilids. Es wird stets Acetparatoluid regenerirt unter Abspaltung der Nitrosogruppe.

	Gefunden.	Berechnet.
C	60.4	60.6
H	5.6	5.6
N	15.5	15.7.

#### Nitrosoformanilid



fällt aus der mit salpetriger Säure behandelten Lösung in Eisessig beim vorsichtigem Verdünnen mit Wasser in schönen, gelblich weissen Nadeln aus. Es ist sehr zersetzlich, leicht löslich in den meisten