

noch nicht, beginnt aber schon sich zu zersetzen, dagegen kocht sie lebhaft unter starker Zersetzung im Dampfe von Benzoëäther. Interessant ist, dass ihr nächst höherea Homologes, $\text{CH}_2 \text{--- CO --- CH(NO) --- CH}_3$ völlig unzersetzt destillirt (bei $185\text{---}186^\circ$). Die grössere Zersetzbarkeit des Nitrosodimethylketons dürfte auf die Anwesenheit der Gruppe $\text{CH}_2 \text{--- NO}$ zurückzuführen sein, welche eine Wasserabspaltung ermöglicht.

Schliesslich möge hier eine Berichtigung Platz finden. Die in unserer vorigen Abhandlung beschriebene Rothfärbung, welche die Nitrosokörper beim Behandeln mit Anilin und Eisessig zeigten, beruht auf einem Irrthum. Die zufällig benutzte Essigsäure, ein aus der ersten Quelle als 99—100procentiger Eisessig bezogenes und, nach dem Anblicke zu urtheilen, tadelloses Präparat, hat sonderbarerweise die Eigenschaft, sich mit reinem Anilin (ca. $\frac{1}{3}$ ihres Volumens) feurig roth zu färben. Diese Reaction kommt also den Nitrosokörpern nicht zu.

Theoretische Betrachtungen über Entstehung, Constitution und Eigenschaften der beschriebenen Körper behalten wir uns für eine ausführlichere Publication an anderem Orte vor. Ueber die Reactionen der Nitrosokörper, namentlich ihr Verhalten bei der Reduction und Oxydation, hoffen wir in diesen Berichten bald Weiteres mittheilen zu können.

Zürich, März 1878.

168. Heinrich Brunner und Rudolf Brandenburg: Zur Bildung des Naphtalins und des Methylviolett's.

(Eingegangen am 30. März; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Verlaufe unserer Untersuchung über die Bildung von Anilinfarbstoffen mittelst Brom, deren erstes Resultat wir im verflossenen Jahre mittheilten ¹⁾, machten wir die Erfahrung, dass die Ausbeute an Farbstoff wesentlich von der Zeitdauer der Operation beeinflusst wird. Wir theilten mit, dass wenn man gleiche Moleküle Dimethylanilin und Brom einige Stunden lang nicht über 120° erhitzt, ein schön blauvioletter Farbstoff entsteht, dessen Analyse auf 1 Mol. Tetramethylrosanilin 4 Mol. Bromwasserstoff ergab. Das Auffallende dieses Resultates gebot eine eingehendere Untersuchung; wie wir es an einem anderen Orte ausführlicher mittheilen werden, ergab dieselbe, dass eines der Bromatome substituierend in die Base eintritt, die drei übrigen mit dem bromirten Tetramethylrosanilin ein Tribromhydrat bilden.

Aus dem in Alkohol gelösten Farbstoff wurde die Base mit Aetznatron ausgefällt und zeigte dieselbe nach der Reinigung beträchtlichen

¹⁾ Diese Berichte X, 1845.

Bromgehalt. Die Brombestimmung des Blauvioletts, welche ein Mol. Bromwasserstoff ergab, wurde nach der Methode von Carius ausgeführt, musste daher die Totalität der vorhandenen Bromatome liefern und, da wir an eine Substitution nicht gleich dachten, so ergab uns die Zusammenstellung der Analyse ein Tetrabromhydrat.

Die Formel $C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 \cdot 4HBr$ verlangt 46.98 pCt. Br; gefunden wurden 46.42 pCt. Br.

Nachdem die Base als bromhaltig erkannt war, musste natürlich ein anderer Weg zur Bromwasserstoffbestimmung eingeschlagen werden. Wir lösten den Farbstoff in Alkohol und fällten den Bromwasserstoff mit alkoholischer Silbernitratlösung, das ausgefällte Bromsilber lieferte Zahlen, welche einem Tribromhydrat entsprechen; der Farbstoff wäre demnach ein Monobromtetramethylrosaniltribromhydrat

$C_{20}H_{14}Br(CH_3)_4N_3 \cdot 3HBr.$		
Berechnet für 3 Mol. HBr. Gefunden		
Br	35.34	35.86

Diese Verbindung entsteht nur bei vorsichtigem Arbeiten; wird die Operation zu rasch ausgeführt, steigt die Temperatur nur kurze Zeit über 120° , so entstehen sofort, wie wir ebenfalls bereits mittheilten, mehr rothgefärbte, bromärmere Nüancen, die Ausbeute an Farbstoff ist dann aber grösser und bilden sich nun geringe Mengen von Nebenprodukten. Angesichts dieser Thatsachen schien es von Interesse, die Nebenprodukte zu studiren, welche bei der Bildung des Blauvioletts entstehen.

Gleiche Moleküle Dimethylanilin und Brom wurden 8—9 Stunden lang auf $110-120^{\circ}$ erhitzt, die Masse alsdann mit Sand verrieben und mit Benzol ausgezogen. Nachdem die Benzollösung einer Destillation unterworfen war, blieb eine krystallinische Masse zurück, welche behufs der Reinigung mit Wasserdämpfen im Kohlensäurestrom destillirt wurde. Es setzten sich im Retortenhalse grosse, schwach gelblich gefärbte Krystallblätter in ziemlicher Menge ab, deren Aussehen und Geruch auf einen Kohlenwasserstoff schliessen liess; das Produkt war jedoch noch bromhaltig. Zur Entfernung des hartnäckig anhängenden Broms wurden die Krystalle zunächst mit alkoholischer Kalilauge erhitzt und schliesslich über Aetzkalk sublimirt. Das Sublimat bildet grosse, glänzende, fettig anzufühlende Blätter von theerartigem Geruch; unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es in grossen, äusserst dünnen, rhombischen Blättern, welche bei 79° schmelzen. Die angeführten Eigenschaften liessen auf Naphtalin schliessen, welches auch durch Analyse und Dampfdichtebestimmung bestätigt ward.

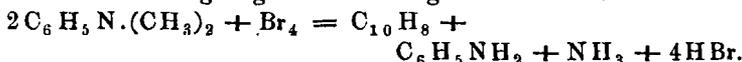
	Berechnet	Gefunden.
C_{10}	120 93.75	93.41
H_8	8 6.25	6.55
	<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/> 128.	

Die nach V. Meyer ¹⁾ im Schwefeldampf ausgeführte Dampfdichtebestimmung liefert nachstehende Zahlen

Angewandte Substanz . . .	0.0514 Gr.
Angewandtes Metall . . .	265.1 -
Ausgeflossenes Metall . . .	222.2 -
Barometerstand	717 Mm.
Temperatur	17°
Wirksame Metallsäule . . .	55 Mm.

	Berechnet für C ₁₀ H ₈	Gefunden
Dichte	4.42	5.54

Was die Bildung des Naphtalins aus Dimethylanilin anbetrifft, so scheint uns vorläufig folgende Gleichung dieselbe zu erklären:



Es würde demnach das Dimethylanilin mit Brom sich in Naphtalin, Anilin, Ammoniak und Bromwasserstoff umsetzen. Als einzig directen Beweis der Entstehung von Anilin können wir vorläufig nur anführen, dass wir gleichzeitig eine geringe Menge eines rothen, in Wasser löslichen Farbstoffes erhielten, der Seide genau wie Fuchsin anfärbt. Dieser uns anfangs auffallende Umstand findet nun seine Erklärung, indem das gebildete Anilin mit Brom theilweise Rosanilin bildet. Die Entstehung des Naphtalins aus Dimethylanilin zeigt auf eine molekulare Wanderung hin, wie sie A. W. Hofmann in seiner klassischen Arbeiten über „die Synthese aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molekül“ und über „die Umwandlung des Anilins in Toluidin“ nachgewiesen hat. Auffallend ist die niedrige Temperatur, bei welcher wir das Naphtalin erhielten, bei der also die molekulare Umlagerung stattfand. Die Umwandlung der quartären in tertiäre und secundäre Amine gelang A. W. Hofmann bei 220—230°, diejenige in primäre Amine jedoch erst bei dem Schmelzpunkte des Bleis (335°). Soweit unsere Kenntniss geht, stellte A. W. Hofmann seine Versuche mit dem Chlorhydrat und Jodhydrat an, vielleicht dass bei Verwendung von Bromhydrat die Reaction leichter von statten geht. Wir bemühen uns, die näheren Umstände, durch welche die Naphtalinbildung bedingt wird, festzustellen; es sei noch erwähnt, dass Hr. Terrisse, welcher die Einwirkung des Broms auf ein Gemenge von Dimethylanilin und Benzylchlorid studirt, ebenfalls bei 120° Naphtalin erhalten hat, in dem Falle aber wiederum wenig Farbstoff.

Eine anderweitige Stütze, welche die oben angeführte Gleichung rechtfertigen könnte, finden wir in Folgendem. Weber ²⁾ beobachtete,

¹⁾ Die im Januarhefte dieser Berichte von V. Meyer mitgetheilte Modification erschien erst nach Ausführung unserer Bestimmung, so dass dieselbe nach dem ursprünglichen Verfahren ausgeführt und berechnet ist.

²⁾ Diese Berichte X, 764.

dass concentrirte Salzsäure das Monobromdimethylanilin einerseits in Methylchlorid und Monobromanilin, andererseits in Dimethylanilin und Bromphenol spaltet. Diese Angabe Weber's veranlasste uns zu untersuchen, ob es nicht gelänge, aus Monobromdimethylanilin ebenfalls Naphtalin zu erhalten. Wir erhitzen zu dem Zwecke mehrere Stunden lang reines Monobromdimethylanilin mit Bromwasserstoff auf 180° . Es bildete sich eine rothbraune, zähe Masse, welche an Wasser einen rothen Farbstoff abgab und die, mit Wasserdämpfen destillirt, ebenfalls Naphtalin, wenn auch nur in unbedeutender Menge, im Retortenhalse absetzt. Das Studium der anderen Produkte, welche bei dieser Reaction entstehen, ist noch nicht beendet; wir wollen vorläufig nur mittheilen, dass bis zu 150° ein schwacher Druck im Rohre entsteht; schliesst man aber wieder das geöffnete Rohr und erhitzt bis 180° , so wird beim abermaligem Oeffnen kein Druck mehr beobachtet.

Bei dieser Bildung des Naphtalins aus Dimethylanilin und Monobromdimethylanilin dürften die Methylgruppen wohl in ähnlicher Weise angegriffen werden, wie dieses der Fall ist bei der Entstehung des Mesitylens aus Aceton und Schwefelsäure; das negative Sauerstoffatom des Acetons findet sich hier durch Brom ersetzt.

In der citirten Arbeit Weber's findet sich ferner die Angabe, dass, während das Joddimethylanilin beim blossen Erwärmen sich in Methylviolett umsetzt, das Monobromdimethylanilin einer derartigen molekularen Umlagerung nicht fähig ist und sich sogar ohne Zersetzung destilliren lässt. Diese Angabe Weber's ist völlig richtig, wir sind jedoch in der Lage, dieselbe vervollständigen zu können.

Monobromdimethylanilin, unter gewöhnlichem Druck erhitzt, erleidet keine Veränderung, man kann es auch im geschlossenen Rohre bis auf 150° erhitzen, ohne dass Umsetzung eintritt; steigert man jedoch die Temperatur bis auf 180° , so ist nach einigen Stunden alles Monobromdimethylanilin umgewandelt. Im Rohr herrscht kein Druck, hingegen finden sich in demselben zwei prachtvolle Farbstoffe, ein wunderschön blauvioletter, der mit den von uns bereits beschriebenen identisch zu sein scheint und ein rother Farbstoff. Die Umwandlung in Rosanilinderivate scheint eine fast quantitative zu sein, da nur äusserst minimale Mengen von Nebenprodukten erhalten wurden; wir glauben unter denselben ebenfalls Spuren von Naphtalin erkannt zu haben.

Um in jeder Weise sicher zu gehen, dass die erhaltenen Resultate nicht etwa Verunreinigungen zuzuschreiben seien, haben wir das verwendete Dimethylanilin auf das Gewissenhafteste untersucht; dasselbe war ein chemisch reines Produkt. Es siedete vom ersten bis zum letzten Tropfen constant bei 192° (corr.), erstarrte bei $+0,5^{\circ}$, gab

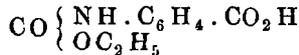
mit Chlorkalklösung keine Fuchsinreaction, löste sich leicht und ohne Bildung von Anilinsulfat in verdünnter Schwefelsäure und wurde seine völlige Reinheit schliesslich noch durch eine Elementaranalyse bestätigt.

Lausanne, im März 1878.

169. C. Wachendorff: Ueber Urethan-Benzoësäure.

(Eingegangen am 5. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor zwei Jahren hat Griess¹⁾ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure die Oxäthylcarboxamido-benzoësäure



dargestellt und gleichzeitig die einfachen Beziehungen dieser Säure zum Urethan durch ihre Synthese aus Amidobenzoësäure und Chlorkohlensäure-Aethyläther nachgewiesen. Durch letztere Reaction erhielt auch ich vor längerer Zeit, bevor ich von den Griess'schen Versuchen Kenntniss hatte, die Oxäthylcarboxamidobenzoësäure, welche ich im Folgenden mit dem kürzeren Namen Urethan-Benzoësäure bezeichnen werde. Es waren wesentlich zwei Gesichtspunkte, welche mich neuerdings zum Studium dieser Säure (im Einverständniss ihres Entdeckers) veranlassten.

Nach der grundlegenden Untersuchung A. W. Hofmann's besitzen die Urethane die Fähigkeit unter Abspaltung von Alkohol in die zugehörigen Isocyanate überzugeben; daher konnte man die Umwandlung der Urethan-Benzoësäure in ein eigenthümliches Derivat der Isocyansäure, $\text{CON} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, erwarten, welches Rathke und Schaefer²⁾ allerdings schon im Jahre 1873 aus Senfölbzenzoësäure gewonnen, damals aber aus Mangel aus hinreichendem Material nicht eingehender studirt haben. Ferner wünschte ich festzustellen, ob die Urethan-Benzoësäure in ähnlicher Weise, wie sich Urethan in Harnstoff überführen lässt, durch Ammoniak und Amine in Uramidobenzoësäure und deren Substitute umgewandelt werde oder aber der wahrscheinlicheren Spaltung in Harnstoff beziehungsweise substituirte Harnstoffe und Amidobenzoësäure unterliege.

Erhitzt man Urethan-Benzoësäure wenige Grade über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie Alkohol und Kohlensäure ab, und die Schmelze erstarrt unter lebhafter Gasentwicklung allmählich wieder zu einer spröden Masse. Aus dieser konnten durch geeignete Behandlungsweise bis jetzt zwei Produkte isolirt werden: 1) eine sehr

¹⁾ Diese Berichte IX, 796.

²⁾ Ann. Ch. Ph. 169, 101.