

der Vereinigung ungefähr eine Stunde stehen, um eine möglichst innige Mischung aller Bestandtheile herbeizuführen, und erwärmt nach dem Verlaufe dieser Zeit gelinde auf dem Wasserbade. Es tritt dann ein Punkt ein, wo die Flüssigkeit plötzlich farblos wird, ein Beweis, dass kein freies Brom mehr vorhanden ist. Sofort giesst man sie in viel Wasser, welches man zweckmässig in mehrere Bechergläser vertheilt hat. Das gebildete Bromacetophenon scheidet sich zum grössten Theil in Form eines gelben Oeles ab, und nach 24 Stunden hat man das Vergnügen, es zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt zu sehen, während die darüberstehende wässrige Flüssigkeit von prächtigen, farblosen, langen, platten Prismen derselben Substanz erfüllt ist. Das so gewonnene Produkt wird auf dem Filter gesammelt, von etwas anhängendem Oel, dessen Auftreten auch hier stets beobachtet wurde, durch Abnutschen mit der Wasserstrahlpumpe befreit, und endlich zwischen Fliesspapier getrocknet.

In dieser Form besitzt es alle von seinen Entdeckern beobachteten Eigenschaften. Insbesondere der Schmelzpunkt, welcher übereinstimmend mit Emmerling und Engler, Hunnius, und Staedel bei genau 50° C. gefunden wurde, und eine Brombestimmung weisen unzweideutig auf ein reines Material hin.

Analyse:

0.7768 g gaben	0.7336 g	AgBr	entsprechend	40.18 pCt.	Br.
	Berechnet			Gefunden	
C ₈ H ₇ O	119	59.80		—	pCt.
Br	80	40.20		40.18	»
	199	100.00			

Was die Ausbeute anbelangt, so lieferten 100 g Acetophenon, welches ich zu meinen Versuchen aus der Kahlbaum'schen Fabrik in vorzüglicher Reinheit bezog, durchschnittlich 133 g statt 165.8 g Bromacetophenon, entsprechend 80 pCt. der theoretischen Ausbeute.

467. Richard Möhlau: Zur Kenntniss des Acetophenon-anilids.

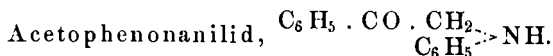
(Eingegangen am 18. September; verlesen i. d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand habe ich hervorgehoben, dass in der Wechselwirkung zwischen Bromacetophenon und Anilin sich zwei durchaus von einander abweichende, aber durch das Verhältniss der unmittelbaren Aufeinanderfolge verknüpfte Prozesse deutlich erkennen lassen, von welchen der eine, bei gewöhnlicher Tem-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 171.

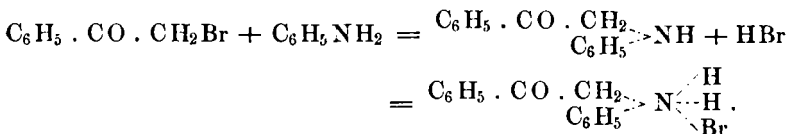
peratur verlaufend, der Bildung des Acetophenonanilids, der andere, bei höherer Temperatur vor sich gehend, derjenigen eines Körpers entspricht, welchen ich als Phenylisoindol bezeichnet habe.

In dieser und der folgenden Abhandlung finden sich die mittlerweile gesammelten hierauf bezüglichen Erfahrungen zusammengestellt.



Es liess sich erwarten, dass die erste Wirkung des Bromacetophenons auf das Anilin in einer gleichzeitigen Vereinigung des Bromatoms mit dem Amidwasserstoff einerseits, und des Acetophenonrestes mit dem Anilinreste andererseits, bestehen würde, worauf in zweiter Phase die Bildung von bromwasserstoffsauerm Acetophenonanilid vor sich gehen konnte.

Diesen Gedanken giebt die Gleichung wieder:



Dementsprechend wurden 5 g (1 Molekül) Bromacetophenon in einer Schale mit 2.5 g (1 Molekül) Anilin übergossen. Es trat, namentlich bei energischem Agitiren mit dem Glasstabe, unter ziemlich bedeutender Abkühlung völlige Lösung ein. Alsbald jedoch erwärmte sich die Flüssigkeit und es begann gleichzeitig die Ausscheidung von Krystallen, welche die ganze Masse in wenigen Minuten erstarren liess. Aus einem später näher zu erörternden Grunde ist es zweckmässig, nachdem die Lösung eingetreten ist, die Schale zwei Minuten lang in Eiswasser zu setzen und dann die Reaktion sich abspielen zu lassen. Der krystallinische Kuchen hat, wenn man in dieser Weise verfährt, eine hellgelbe und nicht bräunlich gelbe Farbe. Er wurde gepulvert und mit einer Salzsäure vom specifischen Gewichte 1.12 erwärmt.

Der grösste Theil (A) ging in die salzsaure Lösung über, ein kleiner (B) blieb als unlöslich zurück. Nachdem W. Staedel bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über das Isoindol neben letzterem ein Gemenge zweier Chloride von der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ vorgefunden hatte, glaubte ich in dem Rückstande (B) die entsprechenden Bromide vermuthen zu dürfen.

In der That gelang es durch Auskochen desselben mit Alkohol, welcher etwas unverändertes Bromacetophenon und Harz entfernte, eine in farblosen Prismen krystallisirende Substanz zu isoliren, welche bromhaltig aber stickstofffrei war, beim Erhitzen auf dem Platinblech erst schmolz und dann unter Zersetzung einen dem Bromacetophenon die Schleimhäute ähnlich stark reizenden Dampf entwickelte. Die

Prismen schmolzen bei 195—196°, liessen sich zwar nicht umkrystallisiren, zeigten jedoch den Habitus einer reinen und einheitlichen Substanz. Gleichwohl ergaben die Analysen:

(gefunden C = 52.1 u. 52.6 pCt.; H = 4.01 u. 4.8 pCt.;

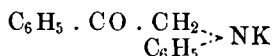
Br = 31.03 u. 31.35 pCt.)

die Formel $C_{16}H_{13}BrO_2$ bestätigende Zahlen nicht, und es muss die Aufklärung der Constitution dieses Körpers demnach einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Aus der salzsauren Lösung (A) krystallisirte während des Erkaltes das salzsaure (beziehungsweise bromwasserstoffsäure) Acetophenonanilid in farblosen Prismen theilweise aus. Da ich mich jedoch bald davon überzeigte, dass noch beträchtliche Mengen in Lösung blieben und es nicht ohne Zersetzung zu erleiden in salzsaurer Lösung eingedampft werden kann, so habe ich nach Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren der Säure mit Soda die freie Base mit Natronlauge gefällt.

Der früher aufgeführten Analyse und den Eigenschaften dieser Substanz ist noch hinzuzufügen, dass ich ihre Zersetzung durch Alkalilauge, als deren Produkte Phenylcarbylamin durch den Geruch und Anilin durch die Chlorkalkreaktion nachgewiesen wurden, durch ihr Verhalten gegenüber alkoholischer Kalilauge verständlich zu machen hoffte.

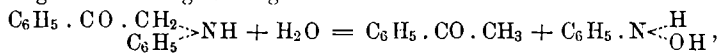
Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge bis zur Lösung tritt der Geruch nach Phenylcarbylamin gleichfalls sehr intensiv auf. Erkalte die Lösung, so fallen röthliche Krystalle aus, welche kaliumhaltig sind und vielleicht die Verbindung



repräsentiren.

Indessen habe ich dieselben ihrer leichten Veränderlichkeit wegen noch nicht im Zustande der Reinheit erhalten können¹⁾.

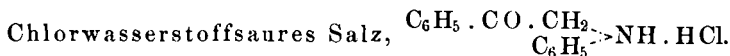
¹⁾ Wie es scheint, ist dieser nach Phenylcarbylamin riechende Körper gar nicht Phenylcarbylamin, sondern vielleicht Phenylhydroxylamin, dessen Bildung die Gleichung wiedergeben würde



während das gleichzeitige Auftreten von Anilin einer weiteren Zersetzung desselben zuzuschreiben sein würde.

Er lässt sich mit Wasserdämpfen, aber nicht ohne theilweise Veränderung, destilliren und zeigt reducirende Eigenschaften; so scheidet er aus ammoniakalischer Silberlösung Silber aus. Sein Geruch ist vollkommen identisch mit dem Geruch des öligen Nebenproduktes, welches sich bei der Darstellung des Azobenzols aus Anilin mittelst Chlorkalk nach der Schnitt'schen Methode stets neben Azobenzol bildet. Man könnte sich denken, dass des letzteren Ent-

Durch nascirenden Wasserstoff, aus Essigsäure und Zinkstaub entwickelt, wird das Acetophenonanilid in Acetophenon und Anilin gespalten.



Dasselbe wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Anilids als farbloses, krystallinisches Pulver gewonnen. Wohlausgebildete, glänzende, prismatische Krystalle mit zugespitzten Endflächen erhält man beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung des Anilids in rauchender Salzsäure. Nach dem Trocknen über Aetzkalk und Schwefelsäure im Exsiccator zeigten sie den von der Theorie geforderten Chlorgehalt.

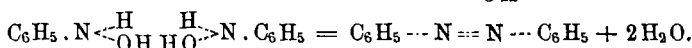
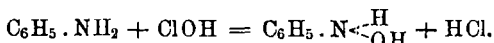
Analyse:

0.495 g ergaben 0.2913 g AgCl entsprechend 14.86 pCt. HCl.

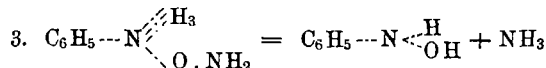
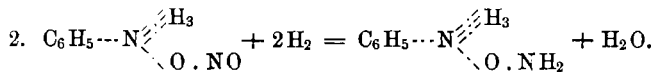
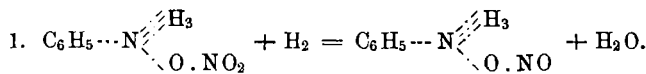
	Berechnet		Gefunden
$C_{14}H_{13}NO$	211	85.25	— pCt.
HCl	36.5	14.75	14.86 »
	247.5	100.00	

Beim Erwärmen mit Wasser wird das Salz in seine Bestandtheile zerlegt.

stehung einer Zersetzung dieser Körpers zuzuschreiben ist, wie es die Gleichungen ausdrücken.



Ich fand, dass sich derselbe Geruch bemerklich macht, wenn man salpetersaures Anilin in essigsaurer Lösung mittelst Zinkstaub reducirt und dann mit Natronlauge übersättigt. Hier könnte sich das Phenylhydroxylamin in folgender Weise bilden:



Es ist mir zwar bis jetzt nicht gelungen, die Verbindung völlig zu isoliren, gleichwohl werde ich nicht säumen, meine Bestrebungen zur Erreichung dieses Zieles fortzusetzen.

Bromwasserstoffsaurer Salz, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{NH} \cdot \text{HBr}$.

Dieses Salz bildet sich bei der Einwirkung des Bromacetophenons auf Anilin bei gewöhnlicher Temperatur. Im Zustande der Reinheit wird es durch Lösen des Anilids in bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in der Wärme, dem salzsauren Salze analog, erhalten, dessen Eigenschaft, durch Wasser zersetzt zu werden, es mit diesem theilt. Es krystallisirt in Form polysynthetischer Prismen.

Analyse:

0.572 g ergaben 0.371 g AgBr entsprechend 27.94 pCt. HBr.

	Berechnet		Gefunden
$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$	211	72.26	— pCt.
HBr	81	27.74	27.94 »
	292	100.00	

Platindoppelsalze konnten nicht erhalten werden. Beim Erwärmen der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung schied sich metallisches Platin ab.

Acetylacetophenonanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Zur weiteren Charakterisirung des Acetophenonanilids als Imidbase wurde die Acetverbindung dargestellt. Zur Gewinnung derselben erwärmt man die molekularen Mengen von Acetophenonanilid und Acetylchlorid am Rückflusskühler, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht.

Die krystallinische Masse wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so farblose, derbe, harte, rhombische Prismen vom Schmelzpunkte 126—127° C., welche unzersetzt destillirbar sind.

Elementaranalyse:

- I. 0.339975 g ergaben 0.94 g CO_2 entsprechend 75.45 pCt. C und 0.18375 g H_2O entsprechend 6.00 pCt. H.
 II. 0.5505 g ergaben bei 11° C. und 750 mm, 28 ccm entsprechend 5.98 pCt. N.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{16}	192	75.89	75.45	— pCt.
H_{15}	15	5.93	6.00	— »
N	14	5.53	—	5.98 »
O_2	32	12.65	—	— »
	253	100.00		

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, in Alkohol schwerer löslich als in Aether, Benzol und Eisessig.

Benzoylacetophenonanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \frac{\text{CH}_2}{\text{C}_6\text{H}_5} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Die Benzoylverbindung entsteht analog der vorigen beim Digeriren molekularer Mengen von Acetophenonanilid und Benzoylchlorid. Aus heissem Alkohol wird sie in Form langer, farbloser, glänzender Prismen mit geraden Endflächen gewonnen vom Schmelzpunkte 144 bis 145° C.

Elementaranalyse:

- I. 0.22525 g ergaben 0.656 g CO_2 entsprechend 79.87 pCt. C und 0.11 g H_2O entsprechend 5.43 pCt. H.
 II. 0.37175 g ergaben bei 11° und 750 mm, 15 ccm entsprechend 4.77 pCt. N.

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C_{21}	252	80.00	79.87	—	»
H_{17}	17	5.40	5.43	—	»
N	14	4.44	—	4.77	»
O_2	32	10.16	—	—	»
	315	100.00.			

Das Benzoylacetophenonanilid ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es lässt sich nicht unzersetzt destilliren und zeigt damit Neigung zur Condensation. Hierfür spricht ferner, dass beim Erhitzen mit Chlorzink eine krystallisirende Verbindung erhalten wird, die aber noch nicht näher untersucht worden ist.

Einwirkung der salpetrigen Säure.

Vor sechs Jahren entdeckte O. Fischer¹⁾ eine interessante Gruppe von Nitroverbindungen, welche ihren Ursprung den Säureamiden verdanken. Da letztere keine basischen Eigenschaften mehr besitzen, so erscheint die Existenz dieser Nitrosoderivate um so bemerkenswerther.

Ihre grössere Unbeständigkeit gegenüber den gewöhnlichen Nitrosaminen steht allerdings mit der den ganzen chemischen Charakter variirenden Wirkung im Einklang, welche der Eintritt eines Säureradikals in die Verbindung verursacht, und die sich in diesem Falle in einer Affinitätsverminderung zwischen dem Imidstickstoff und der Nitrosogruppe äussert.

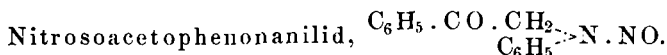
Mit Rücksicht hierauf war es interessant, das Verhalten des Acetophenonanilids gegenüber der salpetrigen Säure zu studiren. Denn da ersteres in der That als ein in der Methylgruppe benzoylirtes Methyl-

¹⁾ Diese Berichte IX, 463; X, 959.

anilin betrachtet werden darf, so musste dasselbe seiner entschieden basischen Eigenschaften wegen ein Nitrosoprodukt liefern; es konnte jedoch an der Existenzfähigkeit einer Hydrazinverbindung mit Recht gezweifelt werden. Voraussichtlich auch zeigte die entstehende Nitrosoverbindung dem Fischer'schen Nitrosoacetanilid gegenüber eine grössere Beständigkeit.

Diese Erwartungen haben eine vollständige Bestätigung durch das Experiment gefunden.

a) *Acetophenonanilid und salpetrige Säure in Gegenwart von Alkohol.*



Uebergiesst man reines Acetophenonanilid mit 95procentigem Alkohol und leitet unter Abkühlung so lange salpetrige Säure — aus Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.3 und Arsentrioxyd entwickelt — in die Flüssigkeit ein, bis alles Anilid in Lösung übergegangen ist, so fällt auf vorsichtigen Zusatz von Wasser die Nitrosoverbindung in Form von Nadeln oder auch in gelben Oeltröpfchen aus, die alsbald erstarren. Das Produkt, welches in quantitativer Ausbeute erhalten wird, wurde zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und nach dem Trocknen im Exsiccator der Analyse unterworfen.

Elementaranalyse:

- I. 0.32 g ergaben 0.817 g CO₂ entsprechend 69,62 pCt. C und 0.14625 g H₂O entsprechend 5.08 pCt. H.
 II. 0.278 g ergaben bei 12° C. und 754 mm, 28 ccm entsprechend 11.85 pCt. N.

	Berechnet		Gefunden		pCt.
	I.	II.	I.	II.	
C ₁₄	168	70.00	69.62	—	
H ₁₂	12	5.00	5.08	—	»
N ₂	28	11.67	—	11.85	»
O ₂	32	13.33	—	—	»
	240	100.00.			

Die Verbindung krystallisirt in gelblichen, glänzenden, prismatischen Nadeln. Sie schmilzt bei 73° C. und zersetzt sich beim Erhitzen im Röhrchen unter Entwicklung rother Dämpfe. Sie ist unlöslich im Wasser, in welchem sie beim Erwärmen desselben zu einem gelben Oel schmilzt.

Das Nitrosoacetophenonanilid (Benzoylmethylphenylnitrosamin) löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure oder mit Natronlauge wird es unter Gasentwicklung zersetzt. In alkoholischer Kalilauge löst es

sich unter Gasentwicklung mit rother Farbe. Aus der warmen Lösung krystallisirt beim Erkalten dieselbe rothe Kaliumverbindung, von welcher beim Acetophenonanilid die Rede war. Der Geruch nach Phenylcarbylamin machte sich auch hier in sehr intensiver Weise bemerklich. Es zeigt in jeder Beziehung das Verhalten der Nitrosokörper. So giebt es in sehr schöner Weise mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaction, bei deren Ausführung folgende Beobachtungen gemacht wurden. Trägt man es in die Lösung von Phenol in concentrirter Schwefelsäure ein, so löst es sich mit grünlicher Farbe auf, die allmählich in ein schönes Blau übergeht. Beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe in Kirschroth um, und auf Zusatz von Natronlauge erhält man eine hellgelbe Flüssigkeit. Erst beim mehrfach wiederholten Schütteln mit Luft tritt die charakteristische blaue Farbe auf.

Das Nitrosoacetophenonanilid verhält sich daher genau so wie das E. Fischer'sche Phenylnitrosohydrazin¹⁾, und ich glaube die Reduktion des Farbstoffes der Bildung des hypothetischen Phenylhydroxylamins durch die Zersetzung des regenerirten Acetophenonanilids durch das Alkali zuschreiben zu sollen.

Reduktion des Nitrosoacetophenonanilids.

Durch die schönen Untersuchungen E. Fischer's über die Hydrazinverbindungen weiss man, dass die Reduktion der Nitrosokörper je nach dem in Anwendung kommenden Reduktions- und Lösungsmittel, je nach den innegehaltenen Temperaturverhältnissen, zu durchaus verschiedenen Basen führt. Denn während die besonders zur Reduktion der Nitrokörper gebräuchliche Roussin'sche Methode²⁾ mit Zinn und Salzsäure die Rückbildung des entsprechenden Amins veranlasst, erzeugen Natriumamalgam und Wasser oder Alkohol, oder Zinkstaub und Essigsäure vorwiegend Hydrazine.

Bei dem Nitrosoacetophenonanilid war die Anwendung der Roussin'schen Methode in der Form von vornherein ausgeschlossen, weil dasselbe, wie erwähnt, durch Salzsäure zersetzt wird. Es wurde deshalb nach den etwas modificirten Limpricht'schen Angaben³⁾ verfahren, d. h. die alkoholische Lösung des Acetophenonanilids wurde mit einem geringen Ueberschusse einer salzsauren Zinnchlorürlösung versetzt, entsprechend der Gleichung

$$X^{(1)}.NO + 2SnCl_2 + 4HCl = X^{(1)}.NH_2 + 2SnCl_4 + H_2O,$$

und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt.

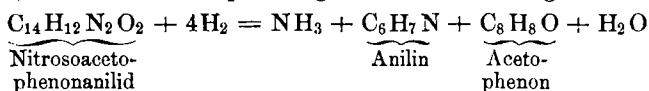
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 90.

²⁾ Jahresberichte d. Chemie 1861, 637.

³⁾ Diese Berichte XI, 35.

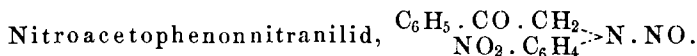
Nach einiger Zeit wurde mit Wasser verdünnt, von einer geringen Trübung abfiltrirt und, da immer wieder eine Trübung eintrat, einige Stunden stehen gelassen. Es hatten sich Krystalle ausgeschieden, welche alle Eigenschaften des Acetophenonanilids zeigten; da ferner sich in der Lösung nach dem Uebersättigen mit Natronlauge Ammoniak in üblicher Weise erkennen liess, so konnte nicht daran gezweifelt werden, dass bei der Reduktion des Nitrosoacetophenonanilids nach dieser Methode einfach ein Ersatz des Nitrosyls durch Wasserstoff stattgefunden hatte.

Auch die beiden anderen Methoden haben mich kein Hydrazin des Acetophenonanilids auffinden lassen. Entweder wurde das Anilid regenerirt, oder die Wirkung des nascirenden Wasserstoffs äusserte sich in einer Spaltung des ganzen Moleküls, als deren Produkte Ammoniak, Anilin und Acetophenon gemäss der Gleichung



auftraten und nachgewiesen wurden.

b) *Acetophenonanilid und salpetrige Säure in Gegenwart von Eisessig.*



Die Methode, mittelst welcher O. Fischer das Nitrosoacetanilid u. s. w. erhielt, hat, auf das Acetophenonanilid angewendet, zu einer von der eben beschriebenen durchaus verschiedenen Verbindung geführt. Leitet man einen mässigen Strom von salpetriger Säure in durch Eis gut gekühlten und Acetophenonanilid suspendirt enthaltenden Eisessig bis zur Grünfärbung des letzteren, und lässt man nun die grüngefärbte, vollständig klare Lösung bei gewöhnlicher Temperatur noch einige Zeit stehen, so scheiden sich Blättchen ab, welche, auf dem Filter gesammelt, durch Auswaschen mit verdünnter Essigsäure und mit Wasser vom Eisessig gänzlich befreit, und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurden.

In diesem Zustande der Reinheit erschien die Substanz in Form farbloser, rechteckiger, glänzender Blättchen.

Dieselben sind in Wasser unlöslich, schwerlöslich in Alkohol, selbst in siedendem, aber leicht löslich in Aether. Ihr Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da sie sich zwischen 135 und 145° C. total zersetzten. In alkoholischer Kalilauge lösten sie sich unter Gasentwicklung mit rother Farbe; von Salzsäure wurden sie gleichfalls zersetzt.

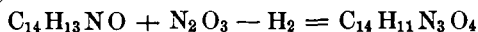
Im Exsiccator getrocknet ergab die Verbindung diejenige procentale Zusammensetzung, welche die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ verlangt.

Elementaranalyse:

- I. 0.282 g ergaben 0.6145 g CO₂ entsprechend 59.07 pCt. C und 0.09975 g H₂O entsprechend 3.93 pCt. H.
 II. 0.313 g ergaben bei 12^o C. und 766 mm, 38.7 ccm entsprechend 14.79 pCt. N.

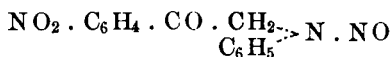
	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	
C ₁₁	168	58.95	59.07	—	pCt.
H ₁₁	11	3.86	3.93	—	»
N ₃	42	14.74	—	14.79	»
O ₄	64	22.45	—	—	»
	285	100.00.			

Vergleicht man diese Formel mit derjenigen des Acetophenon-anilids C₁₄H₁₃NO, so findet man, dass beide um die Bestandtheile des Stickstofftrioxyds vermindert um ein Molekül Wasserstoff von einander differiren, so dass demnach die Bildung des Körpers durch die Gleichung

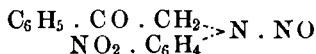


wiedergegeben werden kann.

Die Definition dieser Verbindung bot in dem Augenblicke keine Schwierigkeiten mehr, als durch die Liebermann'sche Reaktion erkannt worden war, dass eine Nitrosoverbindung vorliege. Der Rest NO₂ = N₂O₃ - NO konnte dann nur eine Nitrogruppe sein, und es war nunmehr die Frage zu entscheiden, in welches der beiden Phenyle des Acetophenon-anilids dieselbe substituierend eingetreten war, ob in dasjenige des Benzoylradicals, oder in dasjenige des Anilids, ob dem Körper also die Strukturformel

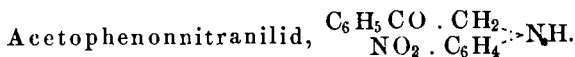


oder



zukommt.

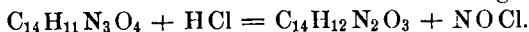
Zunächst habe ich die Anwesenheit der Nitrosogruppe, welche die Liebermann'sche Reaktion schon unzweideutig anzeigte, noch dadurch bewiesen, dass ich die Verbindung C₁₄H₁₁N₃O₄ in die um NO - H ärmere C₁₄H₁₂N₂O₃ verwandelte und letztere wiederum in erstere mittelst salpetriger Säure überführte.



Kocht man die alkoholische Lösung des Nitrosoacetophenon-nitranilids unter Zugabe einiger Tropfen concentrirter Salzsäure kurze Zeit am Rückflusskühler, so scheiden sich alsbald, noch während des

Siedens, verfilzte, goldgelbe Nadeln aus. Ueberraschend gestaltet sich das Experiment, wenn man das Nitrosoacetophenonnitranilid in Alkohol nur suspendirt und unter Zugabe von concentrirter Salzsäure erwärmt. Man sieht alsdann unter Gasentwicklung die gelben Nadeln aus den farblosen Blättchen, die immer mehr verschwinden, gleichsam herauswachsen.

Die Reaktion vollzieht sich im Sinne der Gleichung:



Zur Reinigung wurde das Acetophenonnitranilid, da es sich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln als fast unlöslich erwies, aus Eisessig umkrystallisirt, und so in Form langer, glänzender, goldgelber, bei 167° C. schmelzender Nadeln erhalten.

Elementaranalyse:

0.31325 g ergaben 0.75575 g CO₂ entsprechend 65.79 pCt. C und 0.138 g H₂O entsprechend 4.89 pCt. H.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₄	168	65.62	65.79 pCt.
H ₁₂	12	4.69	4.89 »
N ₂	28	10.94	— »
O ₃	48	18.75	— »
	256	100.00.	

Umwandlung des Acetophenonnitranilids in Nitrosoacetophenonnitranilid.

Das Aethophenonnitranilid geht unter dem Einflusse der salpetrigen Säure wieder in das Nitrosoacetophenonnitranilid über. Um diese Reaktion auszuführen, braucht man dasselbe nur in Eisessig von 0° C. zu suspendiren und salpetrige Säure einzuleiten. Als bald erfolgt eine reichliche Ausscheidung farbloser, rechteckiger Blättchen, welche das Nitrosoacetophenonnitranilid in quantitativer Ausbeute und chemischer Reinheit darstellen.

Auf dem Filter gesammelt und mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen, ergaben sie nach dem Trocknen im Exsiccator folgenden Werth bei der

Stickstoffbestimmung:

0.107 g ergaben bei 12° C. und 755 mm, 13.5 ccm entsprechend 14.87 pCt. N.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₄ H ₁₁ O ₃	243	85.26	— pCt.
N ₃	42	14.74	14.87 »
	285	100.00.	

Oxydation des Acetophenonnitranilids.

Das Acetophenonnitranilid wurde mit einer fünfprocentigen wässrigen Chromsäurelösung mehrere Stunden erhitzt. Hierauf wurde filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterliess beim Verdunsten farblose Krystalle, welche sich in verdünntem Ammoniak leicht lösten, nach dem Filtriren von einer geringen Verunreinigung, mit Salzsäure wieder gefällt, und aus Aether umkrystallisirt wurden. Dieselben stellten farblose, bei 120° C. schmelzende, sublimirbare, zackige Blättchen dar, welche ausserdem noch durch die zum Husten reizende Wirkung ihres Dampfes und durch den röthlichen Niederschlag, welchen die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes mit Eisenchlorid zeigte, als Benzoësäure erkannt wurden.

Reduktion des Acetophenonnitranilids.

Wird das Acetophenonnitranilid in Eisessig suspendirt und allmählich mit Zinkstaub versetzt, so tritt zunächst eine prächtige Fuchsinfarbe auf, die einem blassen Gelb dann Platz macht. Nach dem Abfiltriren vom Zink erhält man eine klare Lösung. Dieselbe wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten desselben hinterblieben ein gelbes Oel, welches sich als Acetophenon erwies, und farblose Krystalle einer Base.

Dieselbe erhält man in besserer Ausbeute und frei von Acetophenon, wenn man die Reduktion mittelst Zinn und heisser concentrirter Salzsäure ausführt.

Wenn das Nitroprodukt verschwunden ist, so verdünnt man die vom überschüssigen Zinn abfiltrirte Lösung mit Wasser und kocht so lange, als der Geruch nach Acetophenon noch wahrnehmbar ist. Hierauf übersättigt man mit Natronlauge und extrahirt mit Aether, welcher beim Verdunsten die Base in Form schwach rosa gefärbter Schüppchen vom Schmelzpunkt 140° C. hinterlässt.

Dieser Schmelzpunkt stimmt mit demjenigen des Hofmann'schen Paraphenylendiamins¹⁾ überein.

Die Rothfärbung, welche die Lösung des salzsauren Salzes mit Eisenchlorid zeigte, das Auftreten von Chinon beim Kochen, die Bildung des Krause'schen Chinondichlordiimid²⁾, auf Zusatz von Chlorkalksolution, und die Bildung des blauen Farbstoffs auf Zugabe einer alkalischen Phenollösung, eine Reaktion, welche für alle Chinonchlorimide charakteristisch ist³⁾, beseitigen jeden Zweifel an der Identität der Base mit dem Paraphenylendiamin.

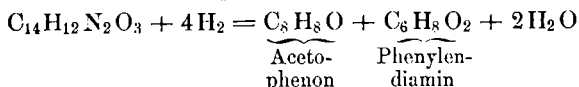
¹⁾ Jahresberichte d. Chemie 1863, 422.

²⁾ Diese Berichte XII, 47.

³⁾ Vergl. R. Hirsch, diese Berichte XIII, 1909. Die von Hirsch vermuthete Strukturformel $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{matrix} < C_6H_4 O Na$ für den blauen, nicht isolir-

Constitution des Acetophenonnitrilanilids und Nitrosoacetophenonnitrilanilids.

Aus dem Umstande, dass das Acetophenonnitrilanilid bei der Oxydation Benzoësäure und bei der Reduktion Acetophenon und Phenylendiamin gemäss der Gleichung

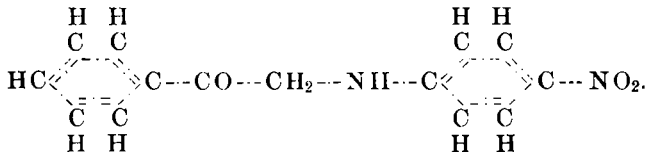


liefert, geht hervor, dass es, wie der Name schon besagt, die Nitrogruppe im Anilidrest enthält, und aus der Thatsache, dass dieses Phenylendiamin ein Paraphenylendiamin ist, folgt, dass die Nitrogruppe zum Imidstickstoff in Parastellung sich befindet.

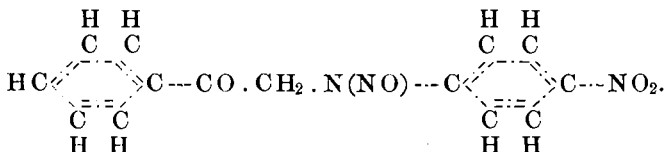
Mit der Erkenntniss des Acetophenonnitrilanilids als eines Acetophenonparanitrilanilids ist aber zugleich auch die Constitution des Körpers $C_{14}H_{11}N_3O_4$ aufgeklärt. Er ist Nitrosoacetophenonparanitrilanilid.

Folgende Schemata gestatten einen klaren Einblick in die atomistischen Verhältnisse beider Verbindungen.

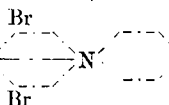
Acetophenonparanitrilanilid, (Benzoylmethylparanitrilanilin).



Nitrosoacetophenonparanitrilanilid, (Benzoylmethylparanitrilanilinnitrosamin).



baren Farbstoff aus Chinonchlorimid und Phenolnatrium ist mir für den aus Dibromchinonchlorimid entstehenden, schön krystallisirten, welcher die Con-

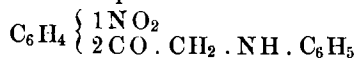
stitution  besitzt, zu beweisen gelungen. Ich werde

über denselben im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen über Farbstoffe demnächst berichten.

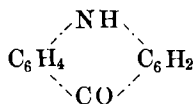
Einwirkung der Salpetersäure.

A. Baeyer hat durch seine ausgedehnten Untersuchungen über die Gruppe des Indigblau und verwandte Körper nachgewiesen, dass ausschliesslich Orthonitroverbindungen zu Gliedern dieser Gruppe führen, indem sie bei der Reduktion eine neue Form der Condensation zeigen, welche zum Theil als innere Anhydridbildung bezeichnet wird.

Von diesem Gesichtspunkte aus war es von Interesse, die Wirkung der Salpetersäure auf das Acetophenonanilid zu studiren. Denn gelang es, ein Orthonitroacetophenonanilid



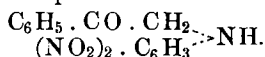
zu erhalten, so konnte man an die Möglichkeit der Existenz eines Isooxindols



denken.

Der Versuch hat jedoch zu einem ganz anderen Resultat geführt.

Acetophenondinitranilid,



Wird eine Lösung von Acetophenonanilid in Eisessig allmählich und bei gewöhnlicher Temperatur mit dem gleichen Volumen rother rauchender Salpetersäure versetzt, so tritt eine lebhaftere, durch starke Erwärmung sich bemerklich machende Reaktion ein, und beim Abkühlen fallen alsbald gelbe Krystalle aus, deren Menge durch Wasserzusatz vermehrt wird.

Dieselben zeigten eine ausserordentliche Schwerlöslichkeit gegenüber allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und wurden aus siedendem Eisessig im Zustande der Reinheit erhalten. Sie stellten goldgelbe Prismen vom Schmelzpunkte 171—172° C. dar.

Elementaranalyse:

- I. 0.32925 g ergaben 0.675 g CO₂ entsprechend 55.91 pCt. C und 0.12 g H₂O entsprechend 4.04 pCt. H.
 II. 0.13475 g ergaben bei 20° C. und 752 mm, 16.4 ccm entsprechend 14.09 pCt. N.

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C ₁₄	168	55.82	55.91	—	»
H ₁₁	11	3.65	4.04	—	»
N ₃	42	13.95	—	14.09	»
O ₅	80	26.58	—	—	»
	301	100.00.			

Eine Vergleichung der Formel dieses Körpers mit derjenigen des Acetophenonnitranilids lässt ihn unter Berücksichtigung seiner Unfähigkeit, die Liebermann'sche Reaktion einzugehen, als ein zweifach nitriertes Acetophenonanilid erscheinen. Es war zu untersuchen, welche Stellung die beiden Nitrogruppen im Molekül einnehmen.

Die Oxydations- und Reduktionsversuche haben darüber Klarheit verschafft.

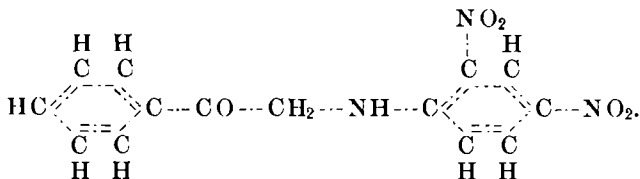
Oxydation. Die Oxydation, in derselben Weise wie beim Acetophenonnitranilid beschrieben, ausgeführt, ergab als Resultat Benzoesäure.

Reduktion. Die auf zweierlei Weise wie ebendasselbst bewirkte Reduktion lieferte ein aromatisch riechendes Oel, nämlich Acetophenon, und eine ausserordentlich unbeständige Base, die eben deshalb nicht isolirt werden konnte, die aber ihren Reaktionen nach identisch ist mit dem Triamidobenzol, welches O. N. Witt¹⁾ bei der Reduktion des Chrysoïdins erhielt.

Folgende Gleichung versinnlicht den Spaltungsverlauf:



Es unterliegt somit keinem Zweifel mehr, dass der Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$ ein Acetophenondinitranilid (Benzoylmethyldinitranilin) ist, und in Folge des Umstandes, dass das Witt'sche Triamidobenzol die Amidogruppen in der Stellung 1.2.4 enthält, erscheint für das Acetophenondinitranilid folgende Strukturformel sehr wahrscheinlich:



Alle Bemühungen, eine Nitrosoverbindung darzustellen, blieben erfolglos.

468. Richard Möhlau: Ueber Diphenyldiisindol.

(Eingegangen am 18. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon früher habe ich auf die Gleichartigkeit hingewiesen, welche im Allgemeinen in der Wirkungsweise des Bromacetophenons auf das Ammoniak und das Anilin zu erwarten war. Dass dieselbe jedoch keine durchgreifende sein würde, lehrte schon die einfache Ueberlegung,

¹⁾ Diese Berichte X, 658.