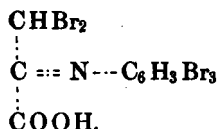


die beinahe flüssige Masse erstarrt plötzlich zu einem fast trockenen Brei. Digerirt man denselben mit heissem Alkohol, so fällt sofort eine Substanz auf, welche sich in demselben sehr schwer löst. Dieselbe krystallisirt in zolllangen, farblosen Nadeln, welche an den Enden abgerundet sind, sich nicht in Wasser oder Alkalien, nicht gerade leicht in concentrirter, heisser Salzsäure lösen. Der Körper schmilzt bei 120°, ist unzersetzt destillirbar und wie die Analyse bestätigte, identisch mit Tribromanilin.

0.4067 g Substanz lieferten 0.6925 g Ag Br, entspr. 72.51 pCt. Brom. Tribromanilin verlangt 72.7 pCt. Brom.

Ueber die anderen Zersetzungsprodukte der gebromten Anilbrenztraubensäure giebt deren Destillation für sich oder mit Wasser Aufschluss. Es entweichen nämlich Kohlensäure und ein durchdringend riechendes Oel, welches die oberen Schleimhäute der Nase heftig afficirt, zu Thränen reizt und sich bei längerem Stehen mit Wasser in lange Nadeln umwandelt, also die Eigenschaften des Dibromaldehyds besitzt, Tribromanilin bleibt zurück. Die gebromte Anilbrenztraubensäure spaltet sich also mit Wasser in Tribromanilin, Dibromaldehyd und Kohlensäure, besitzt demzufolge die Constitution:



Auffallend ist, dass sie sich mit Bromwasserstoff zu einem wahren Salz zu verbinden scheint, während Tribromanilin neutral ist.

Worms a./Rh., den 27. Juli 1883.

355. C. Liebermann: Zur Zersetzung des Rosanilins mit Wasser.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Seitdem ich die stickstofffreie Substanz, welche ich durch Erhitzen von Fuchsin mit Wasser auf 270° erhalten hatte¹⁾, in Folge von Graebe und Caro's Versuchen über die Rosolsäure als Dioxybenzophenon genauer charakterisirt hatte²⁾, schien es mir wahrscheinlich, dass auch die gleichzeitig mit dem Dioxybenzophenon entstehenden beiden stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukte des Rosanilins nicht mehr von einem Molekül von 20 Atomen Kohlenstoff, sondern vom Benzo-

¹⁾ Diese Berichte V, 114.

²⁾ Diese Berichte XI, 1434.

phenon abzuleiten sein möchten. Die früher erhaltenen Kohlen- und Wasserstoffzahlen — welche für alle drei Verbindungen fast gleich gefunden waren — liessen sich mit dieser Ansicht auch wohl in Einklang bringen, nicht aber gleich gut die für den Stickstoff gefundenen. Dies mochte indessen daher rühren, dass, wie auch bereits früher erwähnt, alle drei Substanzen leicht zusammenkrystallisiren und daher ungemein schwer scharf von einander trennbar sind. Namentlich gilt dies von den beiden stickstoffhaltigen Substanzen, und rührt nicht allein von ihren sehr ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen, sondern namentlich auch daher, dass die eine der Verbindungen sowohl basische wie saure Eigenschaften besitzt und daher vielleicht befähigt ist, mit der zweiten, basischen, sowie mit der stickstofffreien, sauren, lose salzähnliche Verbindungen einzugehen. Für das Vorliegen derartiger Verhältnisse spricht auch der Umstand, dass in der That das Gemisch der Verbindungen andere Löslichkeitsverhältnisse, namentlich gegen Wasser, Ammoniak, verdünntes Kali und verdünnte Säuren zeigt, als jede der Verbindungen für sich genommen.

Da ich von der früheren Verarbeitung grösserer Mengen Fuchsins her noch über etwa 50 g der gemischten stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukte, aus denen ich seiner Zeit das stickstofffreie ausgezogen hatte, in krystallisiertem Zustande verfügte, stellte ich, um die Frage zum Abschluss zu bringen, von Neuem einige Versuche zur Reindarstellung der beiden stickstoffhaltigen Verbindungen an. Dabei sollte zur Trennung der verschiedene Grad der Basicität dienen, welchen man entsprechend der verschiedenen Anzahl vorhandener Amidgruppen den beiden Verbindungen zuschreiben musste.

Die röthlichen Nadeln des Ausgangsgemisches, welche sich in kalten Säuren und Alkalien sowie in viel siedendem Wasser ziemlich vollständig auflösten, wurden folgendermaassen verarbeitet:

Sie wurden mit wenig reiner Salzsäure zum Zerfliessen und in Lösung gebracht, und dann so viel, etwa das 20fache Volum Wasser zugefügt, als hierdurch noch eine bräunlich harzartige Ausscheidung (I) erfolgte. Diese wurde abfiltrirt und das Filtrat stark mit Ammoniak übersättigt, wodurch eine bedeutende Fällung schwach röthlicher Nadeln (II) stattfand, welche nach 24 Stunden durch Filtration getrennt wurde. Das ammoniakalische Filtrat wurde mit Salzsäure eben bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion versetzt, wodurch ein äusserlich dem vorigen gleichender starker Niederschlag (III) fiel. Im Filtrat brachte Ammoniak von Neuem einen schwachen Niederschlag (IV) hervor, der sich sowohl im Ueberschuss von Ammoniak als von Salzsäure löste.

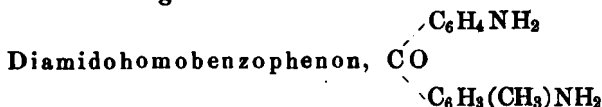
Da die Hauptmenge, etwa $\frac{3}{4}$ der Gesamtsubstanz, sich in den Niederschlägen I und III befand, so wurden nur diese getrennt weiter verarbeitet.

Fällung II, die in Alkali noch sehr stark löslich war, wurde erst mit kaltem, dann mit warmem Ammoniak und schliesslich so lange mit heisser, verdünnter Kalilösung ausgezogen, bis letztere selbst nahe am Kochpunkt nicht stärker als reines Wasser löste. Die Substanz war jetzt auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich geworden. Nach dem Auswaschen des Alkalis wurde sie mit kochendem Alkohol aufgenommen, wobei ein Rückstand blieb, der entfernt wurde. Die alkoholische Lösung wurde durch Wasserzusatz zum Krystallisiren gebracht, und hierauf die Substanz nochmals aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$
	I.	II.	
C	74.16	74.28	74.34 pCt.
H	6.02	5.96	6.19 »
N	—	12.23	12.39 »

Die Analyse stimmt sehr gut zur Zusammensetzung $C_{14}H_{14}N_2O$, wonach die Verbindung als



betrachtet werden kann.

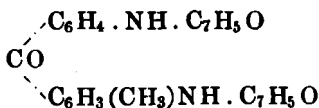
Die Substanz bildet farblose bis schwach röthliche Nadeln, die leicht in verdünnter Salzsäure, nicht in Alkalien löslich sind und unter Erweichen etwas über 220° schmelzen.

Zur Gewinnung eines Benzoylderivats wurde sie mit etwa ihrem 6fachen Gewicht Benzoylchlorid im Kölbchen erwärmt.

Zuerst trat kräftige Reaktion ein, wonach die bernsteinbraune Reaktionsmasse noch $\frac{1}{2}$ Stunde nahe auf den Siedepunkt des Benzoylchlorids erwärmt wurde. Sie wurde dann in viel Wasser gegossen und durch mehrfaches Auskochen damit vollständig von Benzoësäure befreit.

Nachdem sie hierauf noch mit Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, ausgekocht war, wurde sie aus Eisessig umkrystallisirt.

Hierbei wird sie in schönen, fast farblosen Nadeln erhalten, welche bei 226° schmelzen. Ihre Zusammensetzung stimmt gut auf ein Dibenzoyldiamidohomobenzophenon:

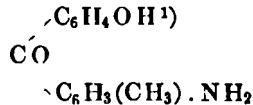


	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	77.36	—	77.42 pCt.
H	5.13	—	5.07 >
N	—	6.75	6.45 >

Substanz III wurde zum Zweck ihrer Reinigung in Salzsäure, die vorher mit ihrem 5fachen Volum Wasser verdünnt war, gelöst, von kleinen Mengen Harz durch ein Nassfilter getrennt und durch Neutralisation der sauren Lösung mit Ammoniak wieder ausgefällt. Darauf wurde dieser Niederschlag kalt in verdünntem Kali gelöst und durch genaues Abstumpfen mit Säure von Neuem gefällt. Nach vollständigem Auswaschen wurde die Substanz zwei Mal hinter einander aus verdünntem Alkohol krystallisirt.

Sie bildet fast farblose Nadelchen, die sich leicht, aber ohne wesentliche Veränderung ihrer Zusammensetzung röthen. Nach Zusatz von etwas Zinkstaub zu ihrer sauren Lösung krystallisirt sie farblos. Ihre Löslichkeit in Säure und in Alkali geht aus der vorstehenden Art ihrer Reinigung hervor; in verdünntem Ammoniak ist sie schwer löslich.

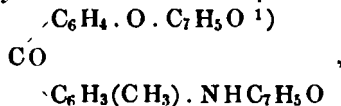
Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel eines Amidooxyhomobenzophenons:



	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$
	I.	II.	
C	74.02	—	74.01 pCt.
H	5.79	—	5.73 >
N	—	5.96	6.16 >

Leider gelang es mir nicht, weder diese noch die Diamidoverbindung durch Behandeln mit salpetriger Säure in ein Homologes des Dioxybenzophenons überzuführen. Es wurden dabei stets nur weiter veränderte stickstoffhaltige Substanzen gewonnen.

Das Dibenzoylamidohomobenzophenon,



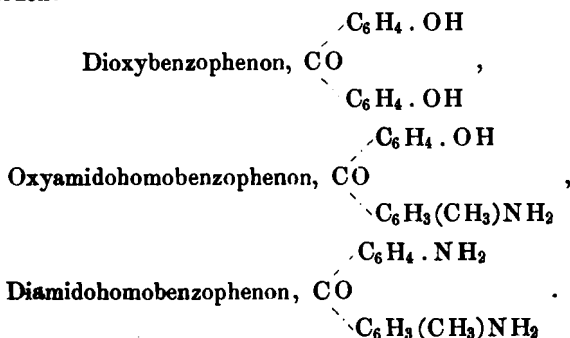
wurde genau wie bei der vorigen Substanz beschrieben dargestellt und abgeschieden. Es ist etwas leichter als jenes löslich und wurde daher durch zweimalige Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Hierdurch

¹⁾ Welcher der beiden Benzolkerne methyliert ist, ist bisher nicht festgestellt.

wurde es in hübschen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 192—193° erhalten.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	76.68	—	77.24 pCt.
H	4.95	—	4.83 »
N	—	3.57	3.22 »

Aus der Zersetzung des salzsauren Rosanilins mit Wasser bei hoher Temperatur sind daher bis jetzt folgende Spaltungsprodukte erhalten worden:



Das nächst höhere Homologe der ersten und die nächst niederen Homologen der beiden letzten Substanzen sind vielleicht auch noch in den Reaktionsprodukten enthalten; auch für Rosolsäure scheint dies der Fall zu sein. Sie alle gesondert zu erhalten, dürfte aber auch bei einem weit reichlicheren Material, als es mir zu Gebote stand, der Aehnlichkeit der Eigenschaften und des Zusammenkrystallisirens dieser Verbindungen wegen, nicht leicht gelingen.

Berlin, Organ. Laborat. d. techn. Hochschule.

356. L. Landshoff: Ueber eine neue Darstellungsmethode von β -Naphtylaminsulfosäuren.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 23. Juli.)

Bis vor einigen Jahren war man der Ansicht, dass Phenole durch direkte Einwirkung von Ammoniakgas sich nicht oder nur schwer in die Amidverbindungen überführen lassen. So hatte das Benzolphenol beim Behandeln mit Ammoniak, selbst bei sehr hohen Temperaturen und unter Anwendung von Druck, nur spurenweise Anilin geliefert; es war daher von grossem Interesse, als es gelang, das β -Naphtol direkt in β -Naphtylamin überzuführen.