

Berechnet		Gefunden
für $C_{12}H_{10}Cl_2N_2S_2O_6Ba + 4H_2O$		
H_2O	11.58	11.35 pCt.
Für das wasserfreie Salz		
Ba	24.91	24.77 »

Die freie Amidosäure wurde durch Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure dargestellt. Aus der eingeeengten Lösung fällt sie in prächtigen, glänzendweissen Nadeln, die kein Krystallwasser halten.

Ber. für C_6H_6ClNSO		Gefunden
C	34.70	34.93 pCt.
H	2.89	3.11 »
N	6.75	6.72 »

Die Säure ist in heissem Wasser löslich, in absolutem Alkohol, Eisessig und Glycerin fast unlöslich.

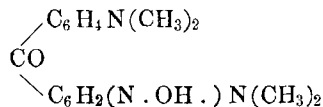
Ueber die Einwirkung von Ammoniakbasen auf die beiden abgehandelten Chlornitrobenzolsulfosäuren soll demnächst berichtet werden.

517. W. Herzberg und M. Polonowsky: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Michler'sches Keton.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt von Herrn A. Pinner.)

Vor längerer Zeit ist von Ernst Bischoff¹⁾ die Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethyldiamidobenzophenon zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Das Resultat derselben ist, dass in glatter Reaction unter Austritt von Wasser und Anlagerung der Gruppe = N:OH eine neue Verbindung entstehen soll, der die eigenthümliche Constitution zugeschrieben wird:



Der Körper giebt in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Reaction auf Nitrosoverbindungen, so dass es angezeigt erschien, ihn auf seine eventuelle Brauchbarkeit zur Bildung von Farbstoffen zu untersuchen. Bei dieser Gelegenheit kamen wir in die Lage, uns den Körper nach den Bischoff'schen Angaben darzustellen. Dabei

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2452; XXII, 337.

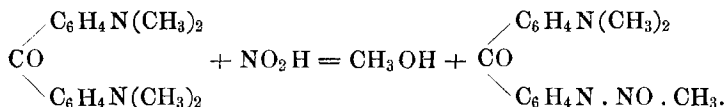
nahm nun die Reaction einen derartigen Verlauf, dass wir uns veranlasst sahen, den Theil der Arbeit von Bischoff, welcher sich mit dem Michler'schen Keton befasst, zu wiederholen.

Es hat sich gezeigt, dass Bischoff seine Beobachtungen unrichtig gedeutet hat. Der von ihm erhaltene Niederschlag enthält nicht Nitrosotetramethyldiamidobenzophenon, sondern das Nitrosamin des Trimethyldiamidobenzophenons — entstanden durch Abspaltung einer Methylgruppe — neben unangegriffenem Michler'schen Keton.

Wir haben genau nach den Vorschriften Bischoff's gearbeitet. Zur guten Durchführung der Reaction genügt es, die Lösung durch Hineinwerfen von Eisstücken zu kühlen. Als noch nicht der vierte Theil des salpetrigen Natrons zugesetzt war, machte sich bereits eine Reaction bemerkbar. Es begann eine lebhaft Gasentwicklung — es entwich Stickoxyd, das sich an der Luft zu salpetriger Säure oxydirte. Zugleich trübte sich die Lösung, es entstand ein gelber Niederschlag. Die Gasentwicklung nahm bei weiterem Zusatz des Natriumnitrits noch bedeutend zu und dauerte nach Zugabe der gesammten Menge noch etwa eine Stunde an. Nach dieser Zeit war salpetrige Säure nicht mehr vorhanden. Der gelbe Niederschlag hatte sich bedeutend vermehrt. Nach dem Abfiltriren und Trocknen zeigte es sich, dass er über 30 pCt. vom angewandten Keton betrug. In der Lösung liess sich nichts anderes nachweisen, als unverändertes Keton. Die Verbindung, welche in dem Niederschlage vorlag, besass fast gar keine basischen Eigenschaften mehr. Mit concentrirter Salzsäure übergossen färbte sie sich weiss. Es gingen nur Spuren in Lösung. Beim Kochen löste sie sich unter Zersetzung auf. In den üblichen Lösungsmitteln ist sie in der Wärme mässig löslich. Aus Alkohol krystallisirt sie in schönen gelben Blättchen, die bei 182 bis 183° unter Gasentwicklung schmelzen. Analysen ergaben folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{17}N_3O_2$
C	67.7	67.8 pCt.
H	6.05	6.01 »
N	15	14.8 »

Die Analysen stimmen auf das Nitrosamin des Trimethyldiamidobenzophenons, welches nach folgender Gleichung entstanden gedacht werden kann:



Wird dasselbe mit Alkohol und concentrirter Salzsäure resp. mit concentrirter Salzsäure allein schwach erwärmt, so geht es unter Gasentwicklung in Lösung. Alkalien fällen einen hellgelben Niederschlag,

welcher aus Alkohol in kleinen, schwachgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 203—204° krystallisirt. War die erstere Verbindung in der That das angeführte Nitrosamin, so musste hier das Trimethyldiamidobenzophenon entstanden sein. Die Analysen gaben auf diesen Körper stimmende Zahlen.

Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$		Gefunden
C	75.60	75.56 pCt.
H	7.09	7.08 »
N	11.02	10.88 »

Wichelhaus führt diese Berichte XIX, 109, eine Base vom Schmelzpunkt 156° an, die er in Folge einer einigermaassen stimmenden Verbrennung für obige Verbindung anspricht. Weitere Reactionen, welche diese Annahme beweisen könnten, finden sich nicht angegeben. Es kann ebenso gut ein Gemisch von Tetra- und Trimethyldiamidobenzophenon vorgelegen haben. Die Löslichkeit beider in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist nahezu die gleiche. In der That hat nun Wichelhaus den fraglichen Körper nicht in den Händen gehabt. Das ergibt sich aus folgenden Thatsachen: Das Trimethyldiamidobenzophenon ist erhalten durch Kochen des Pentamethylvioletts mit Salzsäure während 200 Stunden. Das angewandte Pentamethylviolett ist aber nicht rein gewesen, denn die aus demselben durch Reduction erhaltene Leukobase findet sich als eine sich leicht an der Luft oxydierende, amorphe Masse beschrieben, während schon 3 Jahre früher O. Fischer¹⁾ dieselbe dargestellt hat. Sie ist ein gut krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 115—116°. Die Angaben O. Fischer's werden bestätigt durch E. Noelting²⁾ und Ch. Schwartz, welche die Base durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Monomethylanilin dargestellt und mit der von Fischer beschriebenen identisch befunden haben.

Das Trimethyldiamidobenzophenon verhält sich beziehentlich seiner Eigenschaften dem Michler'schen Keton sehr ähnlich. Es löst sich leicht in überschüssiger Mineralsäure, wird aber durch viel Wasser theilweise wieder ausgefällt. Bei der Schmelze mit Salmiak giebt es leicht ein Auramin, welches in seinen Nüancen dem aus Michler'schen Keton sehr ähnlich ist.

Als secundäres Amin reagirt es leicht mit Säureanhydriden und Chloriden. Das Acetylderivat wird erhalten durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid. Dasselbe ist in Wasser schwer, in Alkohol und Essigsäure leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in schönen Blättchen vom Schmelzpunkt 145°.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2907.

²⁾ Nach gütiger Mittheilung des Hrn. Noelting.

	Berechnet	
	$C_6H_4N(CH_3)_2$	
für CO		Gefunden
	$C_6H_4N \cdot CH_3 \cdot COCH_3$	
	C 72.97	72.77 pCt.
	H 6.75	6.76 »
	N 9.46	9.46 »

Beim Kochen des Körpers mit Salzsäure tritt Verseifung ein, es wird Trimethyldiamidobenzophenon regenerirt, welches durch die berechnete Menge Natriumnitrit quantitativ in das bei 182—183° schmelzende Nitrosamin übergeführt wird.

Die Ausbeute an Nitrosamin aus dem Michler'schen Keton lässt sich steigern, wenn zu der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit noch ein zweites Molekül Natriumnitrit gesetzt wird. Unter der gleichen Erscheinung wie bei der ersten Zugabe erfolgt die Reaction. Der Niederschlag besteht jedoch nur zum grössten Theil aus dem gewünschten Nitrosamin. In geringer Menge ist eine höher schmelzende Verbindung entstanden, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit in siedendem Alkohol leicht isolirt werden kann. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Auf diese Weise lässt sich die Ausbeute an Nitrosamin (Rohproduct) auf 60 pCt. vom angewandten Michler'schen Keton steigern. Aus den Lösungen fallen Alkalien stets nur unverändertes Keton.

Bischoff hat immer, ohne den Niederschlag abzufiltriren, die Flüssigkeit alkalisch gemacht und so stets ein Gemisch von unverändertem Michler'schen Keton und Nitrosamin erhalten. Dieses aus Alkohol umkrystallisirt zeigt auch einen der Angabe Bischoff's entsprechenden Schmelzpunkt. Bei Producten verschiedener Darstellung variirt derselbe indessen doch innerhalb 7—8°. Bei der Reduction dieses Gemisches musste Bischoff natürlich immer Michler'sches Keton erhalten. Der Grund dafür, dass er die zweite Verbindung nicht bemerkt hat, liegt wohl darin, dass er die von dem ausgeschiedenen Zinnchloriddoppelsalz abfiltrirten Laugen nicht untersucht hat. Das Zinnchloriddoppelsalz des Trimethyldiamidobenzophenons ist in concentrirter Salzsäure leicht löslich.

In ähnlicher Weise, wie Michler'sches Keton scheinen auch Leukomalachitgrün und Leukokrystallviolett mit salpetriger Säure zu reagiren. Beim letzteren wurde auch eine Nitroverbindung isolirt, über die später berichtet werden soll.

Tetramethyldiamidodiphenylmethan reagirt in anderer Weise. Bei allmählicher Zugabe von 2 Molekül Natriumnitrit zu der auf unter 0° abgekühlten Lösung von 1 Mol. Methan in überschüssiger Salzsäure scheidet sich ein gelber Niederschlag aus. Derselbe beträgt bis zu 25 pCt.

vom angewandten Methan. Derselbe ist aber kein Nitrosamin, sondern eine Nitroverbindung, Er löst sich mässig schwer in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen gelben Nadeln. Der Schmelzpunkt 163° , sowie eine Stickstoffbestimmung (gefunden 17.19 pCt., berechnet 16.9 pCt.) zeigen, dass *p*-Nitrodimethylanilin vorlag. Dasselbe gab reducirt und bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff mit Eisenchlorid oxydirt die Methylenblaureaction. Aus der abfiltrirten salzsauren Lösung fällten Alkalien ein braunes Oel, welches nach längerem Stehen theilweise fest wurde. Die Krystalle wurden durch Aufstreichen auf Thonteller von Oel befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden weisse Blättchen erhalten, welche sich durch den Schmelzpunkt von 93° als unverändertes Tetramethyldiamidodiphenylmethan erwiesen.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass bereits Wurster und Schobig¹⁾ eine ähnliche Einwirkung der salpetrigen Säure beim Tetramethyl-*p*-phenylendiamin beobachtet haben. Indem sie zu einer Lösung dieses Körpers in Eisessig salpetrigsaures Natrium setzten, erhielten sie unter anderen Verbindungen auch das Nitrosamin des Trimethyl-*p*-phenylendiamins, aus dem sie durch Zersetzung das Trimethyl-*p*-phenylendiamin dargestellt haben.

518. Hugo Erdmann: Ueber die Condensation der Lävulinsäure mit Aldehyden.

(Eingegangen am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

A. Ludwig und E. A. Kehler²⁾ haben soeben die Einwirkung des Furfurols auf eine alkalische Lösung von lävulinsaurem Natrium zu untersuchen begonnen. Sie betonen mit Recht, dass die Fähigkeit der Lävulinsäure, sich gleich anderen Ketonen in alkalischer Lösung mit Aldehyden zu condensiren, bereits seit längerer Zeit vielen Chemikern bekannt war. Die Herren Ludwig und Kehler haben aber übersehen, dass diese vielfach beobachtete, jedoch früher nie genauer verfolgte Reaction der Lävulinsäure von Herrn Dr. Henke und mir namentlich am Benzaldehyd eingehend studirt worden ist, worüber eine Mittheilung bereits im vorigen Jahre erschien³⁾. Unsere Unter-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1809.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 2776.

³⁾ H. Erdmann, über β - und δ -Benzalävulinsäure, Ann. Chem. Pharm. 258, 129; diese Berichte XXIII, (Ref.) 576.