

Oel über, welches beim Erkalten erstarrt und alsdann aus Essigester in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt  $63-65^{\circ}$  anschießt.

Analyse: Ber. für  $C_{36}H_{26}N_2O_5$ .

Procente: C 76.05, H 4.93, N 4.93.

Gef. » » 75.89, » 4.91, » 4.95.

Zur Darstellung des freien Amidoäthyl-*o*-amidophenols (Aethylen-*o*-oxyphenyldiamins),  $NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , wird die siedende wässrige Lösung des Sulfats mit überschüssigem Baryumcarbonat versetzt und dann filtrirt. Den nach Verdunsten des Filtrats verbliebenen festen Rückstand trocknet man und unterwirft ihn der Destillation. Zwischen  $280-285^{\circ}$  ging ein dickflüssiges, gelblich gefärbtes Oel über; die höher siedenden Antheile waren durch Zersetzungsproducte dunkel gefärbt. Das gelbliche Oel erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die aus Essigäther in schönen weissen Krystallen vom Schmelzpunkt  $154-155^{\circ}$  anschoss und sich als Amidoäthyl-*o*-amidophenol erwies.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}N_2O$ .

Procente: C 63.15, H 7.86, N 18.42.

Gef. » » 63.42, » 8.22, » 18.56.

Vorliegende Versuche haben also ergeben, dass die beiden erstrebten Verbindungen, das Amidoäthyl-*o*-anisidin und das Anisidoäthyl-*o*-phenol, aus denen durch Austritt von Methylalkohol resp. Ammoniak die erwarteten Körper: das Aethylenphenyldiamin, das Phenmorpholin entstehen könnten, sich allerdings auf dem eingeschlagenen Wege herstellen lassen, aber lediglich durch Erhitzen die Elemente eines Moleküls Methylalkohol resp. Ammoniak nicht verlieren.

### 178. Heinr. Apetz und Carl Hell: Einwirkung der Salpetersäure auf Aldehyde und Ketone, insbesondere auf Dimethylketon.

(Eingegangen am 22. März.)

In einer vor  $2\frac{1}{2}$  Jahren in Gemeinschaft mit Kitrosky<sup>1)</sup> veröffentlichten Untersuchung hatte der Eine von uns den Nachweis erbracht, dass nur leicht oxydable Substanzen wie Aldehyde, Ketone, ungesättigte Verbindungen der Fettreihe u. s. w. bei der Oxydation mit Salpetersäure zur Bildung von Nitrilen Veranlassung geben. Wir erklärten uns diese Reaction in Uebereinstimmung mit einer Be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 979.

merkung von Hantzsch dadurch, dass wir annahmen, dass zunächst wasserstoffhaltige Reductionsproducte der Salpetersäure gebildet werden, welche dann mit der Aldehydgruppe zu einer Cyangruppe sich condensiren.

Wir waren seitdem wiederholt bemüht, weiteres Material über diesen Gegenstand zu erhalten, indem wir die Reaction auch noch auf andere Aldehyde und Ketone, besonders auf solche, welche der aromatischen Reihe angehörten, ausdehnten oder die verschiedenartigste Abänderung der Versuchsbedingungen herbeiführten.

Unsere Hoffnung, auf diese Weise womöglich die Zwischenproducte dieser Condensation zu isoliren, und dadurch Klarheit in dem ganzen Vorgang zu gewinnen, hat sich bis jetzt nur zum geringsten Theile erfüllt. Dagegen war es uns möglich, bei dem Aceton selbst durch Einwirkung von Salpetersäure oder salpetrige Säure oder von beiden zugleich Verbindungen zu erhalten, welche mit Ammoniak zu eigenthümlichen, wie wir glauben, bisher noch unbekanntem Verbindungen zusammentreten.

#### Einwirkung der Salpetersäure auf Methylhexylketon.

Das zu diesen Versuchen verwendete Methylhexylketon stellten wir uns durch Oxydation von secundärem Capryalkohol aus Ricinusöl mittels sauren chromsauren Natrons und Schwefelsäure dar. Nach eintägigem Kochen mit dem Oxydationsgemisch am Rückflusskühler wurde das ölige Product mit Wasserdämpfen übergetrieben und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des letzteren wurde fractionirt und das zwischen  $170-173^{\circ}$  Uebergende mit Salpetersäure behandelt. Die Einwirkung der Salpetersäure<sup>1)</sup>, durch Erwärmen auf dem Wasserbade eingeleitet, verlief stürmisch, unter starker Entwicklung von rothen Dämpfen. Nachdem die heftige Reaction vorüber war, wurde noch einige Stunden lang erhitzt, dann erkalten gelassen und der gesammte Kolbeninhalt mit Soda neutralisirt und die nicht sauren Producte im Wasserdampfstrom abdestillirt. Wir erhielten so ein auf dem Wasser schwimmendes Oel von charakteristischem Nitrilgeruch, welches starke Stickstoffreaction zeigte. Nach dem Ausschütteln mit Aether, Abdestilliren desselben und hieraufolgendem Fractioniren erhielten wir einige Tropfen, welche zwischen  $175^{\circ}-178^{\circ}$  übergingen und somit den Siedepunkt eines Gemenges von Capronitril und Oenanthonitril besaßen. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilösung fand Ammoniakentwicklung statt. Das Verseifungsproduct ging durch einen

<sup>1)</sup> Für diese und die folgenden Versuche, ausgenommen die mit Aceton, verwandten wir eine Säure von 1.2 spez. Gewicht, da uns mit dem Rautenöl vorgenommene Versuche diese Concentration der Salpetersäure als die für die Nitrilbildung günstigste gezeigt hatten.

Zufall verloren, sodass wir die Moleculargewichtsbestimmung der Säure durch Ueberführen in das Silbersalz nicht zur Ausführung bringen konnten.

#### Einwirkung von Salpetersäure auf Acetophenon.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Acetophenon geschah genau in derselben Weise wie die auf das Methylhexylketon. Neben Nitroproducten des Acetophenons, die wir nicht näher untersuchten und neben reichlichen Mengen von Benzoësäure, erhielten wir bei der Destillation des mit Soda neutralisirten Einwirkungsproductes im Wasserdampfstrom ein Oel, das ebenfalls deutliche Stickstoffreaction zeigte, und durch die beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Ammoniakentwicklung erfolgende Ueberführbarkeit in Benzoësäure sich als Benzotrinitril erwies. Wir erhielten hierbei aus 20 g Acetophenon 0.3 g an rohem Nitril, was ungefähr  $1\frac{1}{2}$  pCt. entspricht.

#### Einwirkung der Salpetersäure auf Benzaldehyd und Furfurol.

Die Einwirkung wurde in der gleichen Weise vorgenommen wie bei den oben erwähnten Ketonen. Das nach dem Neutralisiren des Einwirkungsgemisches mit Sodalösung im Wasserdampf übergehende ölige Product bestand jedoch wesentlich aus unverändert gebliebenem Benzaldehyd und erwies sich vollkommen stickstofffrei.

Der Benzaldehyd lässt sich somit im Gegensatz zu den Ketonen und den Aldehyden der aliphatischen Reihe durch Salpetersäure in kein Nitril überführen, was bei der Beständigkeit des Phenylrestes nicht überrascht. Zu denselben negativen Resultaten gelangten wir auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Furfurol.

#### Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton haben in der Zwischenzeit, nachdem wir ähnliche Untersuchungen schon in Angriff genommen hatten, Behrend und Schmitz<sup>1)</sup> ausführliche Beobachtungen mitgetheilt.

Die genannten Forscher erhielten bei dem Ueberschichten von Aceton mit concentrirter Salpetersäure ein öliges, in Wasser untersinkendes Product, das voraussichtlich schon von Kane<sup>2)</sup> erhalten und für ein Gemenge von salpetrigsaurem Pteyloxyd und Mesitaldehyd erklärt, später wieder von Fittig<sup>3)</sup> beobachtet und analysirt, sonst aber nicht weiter berücksichtigt wurde, und das Behrend und Schmitz zu einem beträchtlichen Theil als aus dem Salpetersäureester

1) Diese Berichte 26, 626. Ann. Chem. 277, 310.

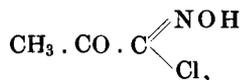
2) Pogg. Ann. (1) 24, 473. Berzelius, Jahresber. 19, 589.

3) Ann. Chem. 110, 43.

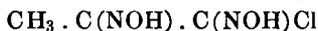
eines Oxyisonitrosoacetons  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NOH} \\ \diagdown \text{ONO} \end{array}$  oder als aus  
 einem Nitroisonitrosoaceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NOH} \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{array}$  bestehend, an-  
 sehen.

Diese Auffassung gründen sie, da eine Analyse wegen der grossen Zersetzlichkeit des Productes nicht ausgeführt wurde, auf folgende Thatsachen:

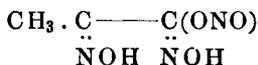
Beim Umsetzen des Oeles mit Salzsäure erhielten sie Chlorisonitrosoaceton:



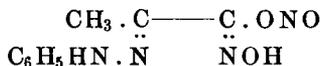
in dem also einfach entweder die einwerthige Nitrosoxygruppe, oder im anderen Falle die einwerthige Nitrogruppe durch Chlor ersetzt wäre. Im Weiteren wurde durch Erwärmen von Chlorisonitrosoaceton mit salzsaurem Hydroxylamin ein Chlormethylglyoxim



erhalten. Auch durch Umsetzen des Oeles direct mit salzsaurem Hydroxylamin bekamen sie einen Körper, dem sie als einem Nitrosoxylmethylglyoxim die Constitution:



beilegen zu können glauben. Bei der Darstellung dieses Glyoxims wurde auch einmal daneben Chlormethylglyoxim gefunden, dessen Bildung sie sich einerseits durch Einwirkung der beim Prozesse frei werdenden Salzsäure auf Nitrosoxylmethylglyoxim oder andererseits dadurch zu erklären suchen, dass durch die freiwerdende Salzsäure aus dem ursprünglichen Oele Chlorisonitrosoaceton entsteht, welches dann weiterhin durch salzsaures Hydroxylamin in Chlormethylglyoxim verwandelt werde. Analog der Darstellung des Nitrosoxylmethylglyoxims wurde durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf das Oel ein Hydrazoxim von der Constitution:



erhalten.

Behrend und Schmitz nehmen jedoch an, wie es auch schon von Kane geschah, dass neben diesem Nitrit des Isonitrosoacetons bezw. neben dem Nitroisonitrosoaceton auch noch andere Producte in diesem Oel enthalten sein können.

Unsere Versuche werden zeigen, dass das in Wirklichkeit der Fall ist, und dass in dem Oel ein Product sich vorfindet, in welchem

nicht bloss die eine Methylgruppe des Acetons, sondern auch noch die zweite durch die Salpetersäure in Mitleidenschaft gezogen worden ist.

Wir hatten unsere Versuche über die Einwirkung der Salpetersäure auf das Aceton schon im Wintersemester 1892 begonnen und das ölige Product somit lange vor Behrend und Schmitz in den Händen gehabt, dasselbe auch analysirt und waren eben damit beschäftigt, dasselbe der Einwirkung von Ammoniak, Anilin, Hydroxylamin und Phenylhydrazin u. s. w. zu unterwerfen, und die dabei erhaltenen Producte, von denen das mit Ammoniak krystallisirte, genauer zu untersuchen. Von der Anwendung der beiden zuletzt genannten Reagentien standen wir jedoch ab, nachdem die vorläufige Mittheilung von Behrend und Schmitz, welche sich hauptsächlich mit der Untersuchung des Oeles in dieser Richtung befasste, erfolgt war, und beschränkten uns in der Hauptsache auf die genaue Untersuchung des durch Einwirkung von Ammoniak auf dieses Oel entstehenden Products. Die Reinigung und Isolirung dieses Ammoniakderivates von anderen dabei entstandenen, braungefärbten, humusähnlichen Substanzen bot jedoch grosse Schwierigkeiten dar, welche wir erst nach vielen umständlichen Versuchen überwinden konnten, und welche es daher erklärlich erscheinen lassen, wenn wir erst jetzt, nachdem positive Resultate vorliegen, zur Veröffentlichung schreiten.

Während bei den Versuchen von Hell und Kitrosky die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf das Aceton unter Erwärmen vorgenommen wurde, änderten wir unsere Versuche dahin ab, dass wir sehr starke rauchende Salpetersäure unter Abkühlen einwirken liessen. Das Verfahren, das wir dabei verfolgten, wich von dem von Behrend und Schmitz angegebenen wesentlich ab. Wir theilen im Folgenden die Einzelheiten desselben mit.

10 g reiner rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 wurden in einen geräumigen Rundkolben, der mit Rückflusskühler versehen war, eingebracht. Hierauf gossen wir von oben herein durch den Kühler in zwei Partien 10 g reines, aus der Bisulfitverbindung erhaltenes Aceton.<sup>1)</sup> Sofort, wenn die ersten Tropfen des Acetons mit der Säure in Berührung kamen, entstand unter starkem, knisternden Geräusch eine äusserst heftige Reaction, die durch sofortiges Kühlen des Kolbens mit Eiswasser gemässigt wurde; gleichzeitig wurde die zweite Portion Aceton zugelassen. Die Reaction, die unter Ausstossen von rothen Dämpfen stattfand, war so heftig, dass in der Regel das Aceton aus dem Kühler herausgeschleudert wurde, weshalb wir oben am Kühler eine Vorrichtung anbringen mussten, welche den

---

<sup>1)</sup> Mehr als 10 g Aceton auf einmal zu verwenden, erwies sich wegen der Heftigkeit der Reaction als unzumässig, und ebenso ergaben andere Verhältnisse zwischen Salpetersäure und Aceton weniger günstige Resultate.

Verlust von Aceton verhinderte, gleichzeitig aber auch das Einführen von Aceton gestattete. Nachdem die Reaction vorüber war und das entstandene Einwirkungsproduct sich vollständig abgekühlt hatte, wurde es in Eiswasser gegossen, wo es sich als ein mehr oder weniger hellgelb gefärbtes Oel am Boden des Gefässes abschied. Durch Waschen mit wenig Wasser wurde das Oel von dem noch anhaftenden Aceton und Salpetersäure befreit. Wir erhielten so aus 10 g Aceton und 10 g Salpetersäure circa 7 ccm des Oeles. Die mit dem Oel angestellten Versuche stimmen mit den von Behrend und Schmitz gemachten Beobachtungen überein. Beim Zersetzen des Oeles mit Wasser, wobei neben Kohlensäure wenig Stickoxyd, auch einmal ein den glimmenden Spahn entflammendes Gas, also wahrscheinlich Stickoxydul, beobachtet wurde, bildet sich eine hellgelb gefärbte Lösung, die nach dem Einengen derselben mit Phenylhydrazin einen Niederschlag giebt, der sich aus Alkohol gut umkrystallisiren lässt, und dann den von Sandmeyer angegebenen Schmelzpunkt des Phenylhydrazinderivates der Brenztraubensäure zeigt.

Mit alkoholischem Kali findet unter lebhafter Zersetzung des Oeles ein Aufkochen des Gemenges statt. Am Boden des Gefässes erhält man einen Niederschlag, der sich als aus Kaliumacetat bestehend erweist. Gleichzeitig bemerkt man Essigäthergeruch. Die schon von Behrend und Schmitz angegebene stark ätzende Wirkung auf die Haut äussert sich nicht bloss bei der directen Berührung, sondern der Darsteller trug jedesmal, auch wenn er noch so sorgfältig operirte und die Einwirkung im Freien vornahm, eine heftige Entzündung der Augenlider, Wangen und Hände davon.

Trotz der grossen Zersetzlichkeit des Oeles führten wir doch Analysen mit demselben aus, wenn wir auch den erhaltenen Resultaten kein besonderes Gewicht beilegen wollen. Immerhin bieten dieselben einige Anhaltspunkte, um über die auch von Behrend und Schmitz angeregte Frage, bezüglich der Einheitlichkeit des Products Aufschluss zu erhalten.

Zum Vergleich sei auch eine schon von Fittig ausgeführte Analyse, die allerdings nur den Kohlen- und den Wasserstoffgehalt angiebt, hier beigefügt:

	I.	II.	III.
Procente: C	38.01,	40.12,	40.71.
» H	3.48,	3.42,	3.31.
» N	18.86,	18.00,	—

Analyse nach Fittig:

Procente: C 38.3, H 2.8.

Analyse I wurde mit einer Portion Oel ausgeführt, die nur kurze Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure gestanden hatte, während die zu Analyse II und III verwendete nahezu ein halbes Jahr aufbewahrt worden war.

Unter der von Behrend und Schmitz gemachten Voraussetzung, dass das Oel in der Hauptsache aus einem Product von der empirischen Formel  $C_3H_4N_2O_4$  bestehe, geben die Analysen einen zu niederen Stickstoff- und einen viel zu hohen Kohlenstoffgehalt an.

Nimmt man dagegen an, dass neben der von Behrend und Schmitz in dem Oel vorausgesetzten Verbindung  $C_3H_4N_2O_4$  auch noch eine Verbindung von der Zusammensetzung  $CHO.CO.CH(NO_2H)$ , wie es das Verhalten gegen Ammoniak wahrscheinlich macht, vorhanden ist, so ergibt sich mit den Resultaten der Analyse eine bessere Uebereinstimmung, wie es unmittelbar aus den zum Vergleich berechneten Procentzahlen der beiden Verbindungen hervorgeht:

$C_3H_4C_4N_2$ verlangt:	$C_3H_3O_3N$ verlangt:
C 27.27, H 3.03, N 21.21.	C 35.64, H 2.97, N 13.86 pCt.

#### Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf das Oel.

Giesst man das gut ausgewaschene Oel in überschüssiges Ammoniak, so löst es sich unter starker Erwärmung, die sich bis zum lebhaften Aufkochen steigern kann und daher eine Kühlung durch kaltes Wasser nöthig macht zu einer zunächst klaren, intensiv dunkelrothbraun aussehenden Flüssigkeit auf, die bald trübe wird, und aus der sich dann beim ruhigen Stehen schön perlmutterglänzende Blättchen oder feine Nadelchen abscheiden. Dieselben wurden abgesaugt und mit heissem Wasser, worin sie fast ganz unlöslich sind, gewaschen. Die ammoniakalische Mutterlauge giebt beim Eindampfen noch weitere Mengen der Verbindung, jedoch werden die Abscheidungsproducte immer dunkler, zuletzt humusartig, und enthalten dann nur noch wenig von dem krystallisirten Körper. Die Menge dieses Ammoniakderivates ist eine relativ geringe. Aus 1 Kilo Aceton, das wir in angegebener Weise in Portionen zu je 10 g mit Salpetersäure behandelten, erhielten wir circa 60 g der rohen Ammoniakverbindung. Es macht dabei nichts aus, ob das Oel gleich nach seiner Darstellung mit Ammoniak zusammengebracht wird, oder ob man das Oel vorher längere Zeit stehen lässt, wobei es sich zu einem dunkelrothen, zähen, syrupförmigen Liquidum, aus dem an der Oberfläche Krystalle von Oxalsäure herausblühen, verändert. Ein Oel, das etwa ein volles Jahr lang aufbewahrt wurde, gab beim Zusammenbringen mit Ammoniak die gleiche Verbindung, und wie es scheint auch in gleicher Menge.

Das Ammoniakproduct stellt im getrockneten Zustand dünne Schüppchen dar, von graugelber bronceartiger Farbe und eigenthümlichem Glanz; ist in Wasser, Aether, Petroläther so gut wie unlöslich, löslich dagegen in heissem Eisessig und in viel heissem Alkohol, in Aceton und in concentrirter Schwefelsäure. Aus letzterer Lösung, sowie auch aus Eisessig, fällt sie beim Verdünnen mit Wasser vollständig als

gelblich weisses Pulver wieder aus und ohne eine wesentliche Veränderung zu erleiden. Es deutet dieses Verhalten auf einen, wenn auch sehr schwach basischen Charakter hin. Durch abwechselnd fractionirtes Umkrystallisiren aus heissem Eisessig und Alkohol erhielten wir aus der letzten Fraction den Körper in schönen, grossen, rothbraun aussehenden Nadeln, die ihre Färbung, wie es sich später zeigte, noch hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen verdankten.

Eine Reinigung der Verbindung war erst unter Zuhülfenahme von Thierkohle möglich. Man löst sie zu dem Zwecke in viel heissem Alkohol auf und digerirt sie mehrere Stunden mit Thierkohle im siedenden Wasserbade, filtrirt durch ein Heisswasserfilter und erhält dann beim Erkalten schöne, hellgelbe, glänzende Blättchen, welche auch bei einer Wiederholung dieses Verfahrens ihre Farbe nicht mehr änderten.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

Procente: C 44.22, 44.30, 44.67, H 3.33, 3.27, 3.37, N 38.69, 38.24, welche am besten mit einer Formel:  $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$  oder der einfacheren  $C_{12}H_{11}N_9O_3$ , welche

Procente: C 43.77, H 3.34, N 38.30

verlangt, übereinstimmen. Als wir die Verbindung zum Zwecke weiterer Reinigung in concentrirter Schwefelsäure lösten, durch Wasser ausfällten und den Niederschlag einige Male aus Eisessig, schliesslich aus Alkohol krystallisirten, erhielten wir die Verbindung in äusserlich ganz gleich aussehenden Kryställchen, nur war bei der Analyse eine kleine Differenz, in Bezug auf den Stickstoff- und Wasserstoffgehalt bemerkbar. Die hier erhaltenen Zahlen:

Procente: C 44.68, 44.69, H 3.0, 2.93, N 39.17, 39.20

stimmen etwas besser mit der Formel  $C_{24}H_{20}N_{18}O_5$ , die sich nur durch einen Mindergehalt von einem Molekel Wasser von ersterer unterscheidet, überein.

Ber. für  $C_{24}H_{20}N_{18}O_5$ .

Procente: C 45.00, H 3.12, N 39.38.

Um noch weiteren Aufschluss über dieses, durch einen, wie es scheint, ziemlich complicirten Condensationsvorgang, entstandene Product zu erhalten, haben wir noch eine Reihe weiterer Derivate darzustellen versucht.

Kocht man die Verbindung längere Zeit mit Natronlauge, so nimmt die Lösung eine schwach grünliche Färbung an, ohne dass jedoch eine Lösung der Verbindung oder Ammoniakentwicklung zu bemerken wäre. Des weiteren wurde der Körper im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Salzsäure behandelt. Bei einer Temperatur von 100 und 130° war keine Einwirkung bemerkbar; beim Erhitzen auf über 150° hingegen trat Zersetzung ein; es schied sich ein koh-

liger Rückstand aus, und die hiervon abfiltrirte Lösung wurde abgedampft und zu wiederholten Malen mit Wasser aufgenommen und wieder eiugedampft. Es zeigten sich dann deutlich Krystalle, die sich als Salmiak erwiesen. Somit fand also erst unter Druck und erhöhter Temperatur Abspaltung von Ammoniak statt.

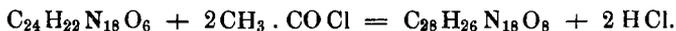
Erfolgreicher erwies sich die Einwirkung von Acetylchlorid, wodurch wir ein schön krystallisirtes Acetylderivat erhielten. Zu diesem Zweck wurde die Verbindung mit überschüssigem Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad 5—6 Stunden lang erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigt dasselbe starken Druck und Entweichen von Salzsäuregas. Die ursprüngliche Verbindung war verschwunden, und an ihre Stelle eine schön kirschrothe Lösung getreten. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Acetylchlorids hinterblieb eine dunkel bis violetterothe, krystallinische Masse. Diese wurde in Alkohol gelöst und daraus mehrmals umkrystallisirt. Die anfangs eigenthümliche rothe Färbung blieb in den Mutterlaugen, und schliesslich erhielten wir die Acetylverbindung in schönen grossen, gelblich weissen, seidenglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 164—165° lag. Die damit ausgeführten Analysen ergaben:

Procente: C 45.53, H 3.73, N 34.3 und C 45.31, H 3.74, N 34.14.

Ber. für  $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$ .

Procente: C 45.28, H 3.50, N 33.96.

Somit sind in die ursprüngliche Verbindung  $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$  zwei Acetylgruppen unter Salzsäureabspaltung eingetreten, denn:



Aus dieser Acetylverbindung wieder rückwärts durch Verseifen mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr die ursprüngliche Verbindung zu erhalten, gelang nicht. Wir erhielten so eine dunkelschwarze Lösung, die nach dem Abdestilliren des Alkohols einen schwarzen harzigen Rückstand hinterliess.

Beim Kochen mit Natronlauge zeigt die Acetylverbindung erst eine grüne, dann dunkelblaue und schliesslich schmutzig-braune Färbung.

Auf ähnliche Weise stellten wir durch Erhitzen mit Benzoylchlorid im zugeschmolzenen Rohr und im Wasserbade die Benzoylverbindung dar.

Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich gleichfalls starker Druck von Salzsäuregas; der Röhreninhalt bestand aus einer dunkelroth gefärbten Flüssigkeit. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Benzoylchlorids und Entfernung der Benzoesäure durch Waschen mit wässriger Sodalösung wurde der Körper wiederholt aus Benzol umkrystallisirt. Wir bekamen so schliesslich einen, in kleinen gelblich-weissen Nadeln krystallisirten Körper, der einen unscharfen Schmelz-

punkt von 193—195° zeigte. Derselbe ist löslich in Alkohol und Aether. Die Analysen ergaben:

	I.	II.	III.
Procente: C	55.37,	55.36,	56.16.
» H	3.56,	3.53,	3.11.
» N	26.70,	26.68,	26.62.
Ber. für $C_{45}H_{34}N_{18}O_9 = C_{24}H_{19}O_{18}(C_6H_5 \cdot CO)_3$ :			
Procente: C	55.67,	H 3.60,	N 29.97.
Ber. für $C_{38}H_{30}N_{18}O_8 = C_{24}H_{20}N_{18}O_6(C_6H_5 \cdot CO)_2$ :			
Procente: C	52.60,	H 3.47,	N 29.13.

Die Resultate dieser Analysen sind insofern einigermaassen überraschend, als dieselben nicht zu dem der Acetylverbindung analogen Benzoylderivat, sondern auf eine Verbindung, welche durch Eintritt von 3 Benzoylgruppen entstanden ist, stimmten. Wir hatten geglaubt dass dieses Resultat vielleicht dadurch hervorgerufen werde, dass das Benzoylderivat noch freie Benzoësäure beigemischt enthielte, und haben dasselbe einer erneuten sorgfältigen Behandlung mit kohlen-saurem Natron und Krystallisation unterzogen, das Resultat der Analyse III war jedoch wieder das gleiche, im Gegentheil es fand noch eine kleine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes statt.

Der Grund, dass hier bei der Benzoylverbindung 3 Benzoylgruppen eingetreten sind, liegt vielleicht darin, dass der Siedepunkt des Benzoylchlorids ein höherer ist, als der des Acetylchlorids und dass die Benzoylirung eine vollständigere ist als die Acetylirung.

Gleich der Acetylverbindung giebt auch die Benzoylverbindung beim Erhitzen mit Natronlauge die oben genannten Färbungen.

Auch ein Nitro- und Bromderivat konnten wir erhalten.

Zur Darstellung der Nitroverbindung trugen wir die gut verriebene Ammoniakverbindung in rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) ein, schüttelten um, bis sich der Körper aufgelöst hatte, was sehr rasch geschieht und giesst dann sofort die Lösung in kaltes Wasser, wobei die nitrirte Verbindung als ein milchig-weisser Niederschlag sich ausschied, der beim längeren Stehen unter sich verfilzte, lange Nadeln giebt. Dieselben wurden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Aus Alkohol und Aether, worin im Gegensatz zu der Ausgangsverbindung der Nitrokörper leicht löslich ist, lässt er sich umkrystallisiren. In heissem Wasser ist er ebenfalls löslich, doch tritt hierbei eine theilweise Zersetzung unter Abscheidung harziger Producte ein. Auch bei der Nitrirung selbst finden, wenn man die concentrirte Salpetersäure zu lange mit dem Körper in Berührung lässt, Veränderungen statt, welche die Ausbeute an nitrirtem Product erheblich beeinträchtigen.

Das Nitroproduct bildet im gereinigten Zustande lange gelblich-weisse Nadeln die sich im Schmelzröhrchen unter Gasentwicklung zersetzen.

Die Analysen ergaben:

Procente: C 36.75, H 2.22, N 37.18, 37.81.

Die Formel  $C_{24}H_{19}N_{21}O_{12} = C_{24}H_{19}N_{18}O_6(NO_2)_3$  verlangt:

Procente: C 36.44, H 2.39, N 37.00.

Somit sind wie bei dem Benzoylderivat 3 Wasserstoffatome substituiert worden.

Beim Erhitzen mit Natronlauge erhält man, wie bei den beiden zuletzt angeführten Derivaten eigenthümlich grün bis blau gefärbte Lösungen nur noch in verstärktem Maasse. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft die nitrirte Verbindung schwach.

Lässt man die Salpetersäure auf das Ammoniakderivat in der Wärme einwirken, indem man es wiederholt mit concentrirter Salpetersäure abdampft, so erhält man einen in Wasser leicht löslichen Rückstand, der beim Lösen und Eindampfen der wässrigen oder alkoholischen Lösung allmählich eine dunkelviolette und schliesslich schön granatrothe Farbe annimmt, die durch Alkalien in ein schönes Blau sich umwandelt. Mit der Untersuchung dieses Farbstoffes, welcher der aromatischen Reihe anzugehören scheint, sind wir noch beschäftigt und hoffen darüber in Bälde Mittheilungen machen zu können.

Durch Einwirkung von Brom auf die Ammoniakverbindung erhielten wir gleichfalls ein Derivat, dessen Untersuchung jedoch noch nicht abgeschlossen ist. Dasselbe stellten wir uns durch Erhitzen von Brom mit dem ursprünglichen Ammoniakproduct im zugeschmolzenen Rohre auf  $100^0$  dar. Diese bromirte Verbindung, im unreinen Zustande schmutzig gelb aussehend, löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol. Beim Verdünnen mit Wasser fällt sie aus der alkoholischen Lösung als ein citronengelber Niederschlag aus, der sich unter dem Mikroskop als aus dendritenartig vereinigten Kryställchen bestehend erweist. Derselbe scheint noch ein Gemenge verschieden hoch bromirter Producte zu sein, weshalb wir auch eine ausgeführte Analyse nicht gut mit einer Formel in Einklang bringen konnten. Es scheint jedoch als ob 8 Wasserstoffatome substituiert wären. Die Analysen ergaben:

Procente: C 22.75, H 1.26, N 23.51, 24.99, Br 51.6, 51.3.

Die Formel  $C_{24}H_{14}Br_8N_{18}O_6$  verlangt:

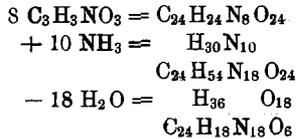
Procente: C 22.3, H 1.1, N 19.6, Br 49.6.

Den wichtigsten Aufschluss über die Constitution des Ammoniakderivats erwarteten wir von der Oxydation mit Chamäleonlösung. Die Untersuchungen in dieser Richtung sind jedoch noch nicht ganz zum Abschluss gelangt. Wir können jedoch vorläufig schon soviel mittheilen, dass dabei nur ein Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs oxydirt, dass jedoch sämmtlicher Stickstoff in dem erhaltenen Oxy-

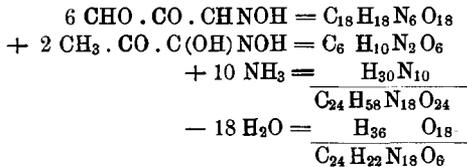


ist uns allerdings bis jetzt noch nicht gelungen, diese Verbindung aus dem Oel zu isoliren, was bei der voraussichtlichen grossen Unbeständigkeit einer solchen, und in Berücksichtigung der Thatsache, dass dieselbe nur einen Bruchtheil des Oels ausmacht, nicht auffallend erscheint.

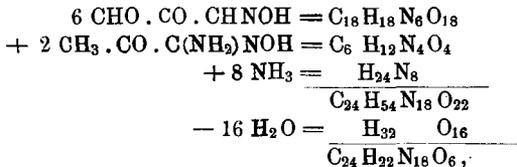
Die Condensation einer solchen Verbindung mit dem Ammoniak vollzieht sich dann nach dem Schema



somit in einer Weise, welche der Bildung des Glycosins aus Glyoxal und Ammoniak entspricht und zu einem Product führt, welches vor der durch unsere Analysen festgestellten Zusammensetzung  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_{18}\text{O}_6$  nur um eine Differenz von 4 Wasserstoffatomen sich entfernt. Macht man ausserdem die keineswegs einer gewissen Wahrscheinlichkeit entbehrende Annahme, dass bei dem Condensationsvorgang sich nicht nur der Isonitrosoaldehyd  $\text{CHO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNOH}$  sondern auch die Behrend'sche Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{ONO})(\text{NOH})$  bezw. die durch Ammoniak daraus zunächst hervorgegangenen Verseifungsproducte  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{NOH})$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{NOH})$  sich betheiligt haben, z. B. nach dem Schema



oder



so gelangt man zu einer in völliger Uebereinstimmung mit den analytischen Ergebnissen stehenden Formel.

Als ein weiterer Grund, dass das von uns untersuchte Ammoniakcondensationsproduct der Hauptsache nach aus einem Acetonderivat, in welchem keine Methylgruppe mehr vorhanden ist, stammen muss, ist noch der anzuführen, dass nach den von uns bei der Oxydation erhaltenen Resultaten in der Verbindung  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_{18}\text{O}_6$  selbst kein Methyl mehr angenommen werden kann, indem es uns nicht möglich war,

unter den Oxydationsproducten die geringste Spur von Essigsäure zu constatiren und auch die als Hauptproduct der Oxydation entstehende Säure  $C_3H_3N_3O_3$ , wie sich schon aus der Thatsache, dass ihre sehr beständigen Salze nach der Formel  $C_3H_2N_3O_3M$  zusammengesetzt sind, ergibt, kein Methyl enthalten kann.

Auch die des weiteren von uns gemachten Beobachtungen, dass auch das durch Einleiten von salpetriger Säure in Aceton entstehende Oel, in welchem nach Sandmeyer hauptsächlich eine Verbindung des Isonitrosoacetons angenommen werden muss, mit Ammoniak das gleiche Condensationsproduct  $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$ , wenn auch in erheblich geringerer Menge liefert, dass aber wenn dieses Salpetrigsäureproduct an Stelle des reinen Acetons mit Salpetersäure behandelt wird, ein Oel entsteht, das beim Zusammentreffen mit Ammoniak unverhältnissmässig mehr von dem Ammoniakderivat liefert, als wenn die Salpetersäure und Aceton allein zur Einwirkung gelangten, verdienen für die Beurtheilung des Vorganges bei der Bildung unseres Condensationsproductes ganz besondere Beachtung. Es wird auf diesem Wege wahrscheinlich möglich sein, das Zwischenproduct der Condensation in solcher Menge zu erhalten, dass an die Isolirung desselben mit Erfolg herangetreten werden kann.

Wir beabsichtigen unsere Versuche in dieser Richtung weiter auszudehnen und namentlich auch das Oxydationsproduct, die Säure  $C_3H_3N_3O_3$ , eingehender zu studiren.

Stuttgart, technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie, März 1894.

### 179. R. v. Rothenburg: Ueber isomere (*n*)-Phenylpyrazolone.

(Eingegangen am 21. März.)

Bekanntlich sind zwei isomere (*n*)-Phenylpyrazolone dargestellt worden vom Schmelzpunkt 118 resp. 154°, über deren Constitution die Meinungen auseinander gehen.

Das Phenylpyrazolon vom Schmelzpunkt 118° wird erhalten:

1. Aus Dicarboxylglutaconsäureester und Phenylhydrazin<sup>1)</sup>; intermediär tritt eine Phenylpyrazoloncarbonsäure auf, die isomer, aber nicht identisch mit der von Wislicenus aus Oxalessigester ist<sup>2)</sup>. Sie kann also nur

<sup>1)</sup> S. Ruhemann und Morell, Journ. chem. soc. 1892, 791.

<sup>2)</sup> S. Ruhemann und F. Allhusen, diese Berichte 27, 569.