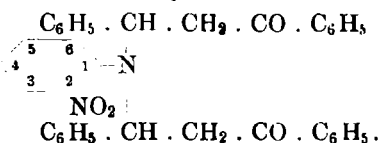


Der Körper ist in Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig in reicher Menge, dagegen in Methyl- und Aethyl-Alkohol schwer löslich; in Aether und Ligroin ist er unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt denselben mit orange gelber Farbe auf.

Ganz unter denselben Bedingungen wurde die Condensation mit den drei Nitranilinen und dem α -Naphthylamin ausgeführt. Es ist ein Zusatz concentrirten Alkalis nöthig, weil ohne dasselbe keine Additionsproducte erhalten wurden.

Di-Benzalacetophenon-*o*-nitranilin,



0.258 g Sbst.: 13 ccm N (21°, 716,5 mm).

0.151 g Sbst.: 7.4 ccm N (23°, 714 mm).

0.2074 g Sbst.: 0.5937 g CO₂, 0.1132 g H₂O.

C₃₆H₃₀O₄N₂. Ber. N 5.05, C 77.97, H 5.41.
Gef. » 5.42, 5.21, » 78.07, » 6.06.

Der Körper löst sich leicht in kochendem Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Methylalkohol und Aether. Von reiner concentrirter Schwefelsäure wird er mit licht orange gelber Farbe aufgenommen. Er krystallisirt aus Eisessig in wohl ausgebildeten Nadelchen von hellrother Farbe, die bei 243° schmelzen.

Di-Benzalacetophenon-*m*-nitranilin.

0.2218 g Sbst.: 10.2 ccm N (20°, 720 mm).

0.1948 g Sbst.: 0.5562 g CO₂, 0.1084 g H₂O.

0.1902 g Sbst.: 0.5402 g CO₂, 0.1008 g H₂O.

C₃₆H₃₀O₄N₂. Ber. C 77.97, H 5.41, N 5.05.
Gef. » 77.87, 77.45, » 6.18, 5.88, » 5.00.

Die Verbindung ist ein schön gelb gefärbtes Pulver, das constant bei 238—240° unter starker Gasentwicklung schmilzt; in den meisten organischen Lösungsmitteln ist der Körper schwer löslich, in concentrirter Schwefelsäure mit orange gelber Farbe.

Di-Benzalacetophenon-*p*-nitranilin.

0.1930 g Sbst.: 8.9 ccm N (19°, 719 mm).

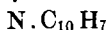
0.2072 g Sbst.: 0.5914 g CO₂, 0.11 g H₂O.

C₃₆H₃₀N₂O₄. Ber. C 77.97, H 5.41, N 5.05.
Gef. » 77.84, » 5.89, » 5.03.

Aus verdünntem Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, stellt das Additionsproduct schwach gelb gefärbte, kleine Nä-

delchen dar, die bei 251–252° schmelzen. Lösung in concentrirter Schwefelsäure orangegeb, in den organischen Solventien mehr oder weniger leicht löslich.

Di-Benzalacetophenon- α -Naphthylamin,



2.7 g (1 Mol.) α -Naphthylamin und 4 g (1 Mol.) Benzalacetophenon wurden in 40 g Alkohol gelöst und mit 4 g festen Natronhydrat in wenig Wasser versetzt. Man lässt die Lösung 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder erwärmt dieselbe 2 Stunden auf 30° und versetzt mit viel Wasser. Der abgepresste Niederschlag wird wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt, um unverändertes α -Naphthylamin zu entfernen. Der Rückstand, in heissem Eisessig gelöst, scheidet grünliche, wohl ausgebildete Prismen ab, die bei 180° schmelzen.

0.2046 g Sbst.: 0.6414 g CO₂, 0.1186 g H₂O.

0.2096 g Sbst.: 0.6630 g CO₂, 0.1156 g H₂O.

0.2431 g Sbst.: 6 ccm N (23°, 714 mm).

0.3982 g Sbst.: 9.4 ccm N (17°, 722.5 mm).

C₄₀H₃₃NO₂. Ber. C 85.86, H 5.90, N 2.50.
Gef. » 85.51, 86.26, » 6.44, 6.12, » 2.62, 2.60.

Der Körper ist in Chloroform und Benzol löslich, in Aether und Aethylalkohol wenig, in Ligroin und Methylalkohol unlöslich; von concentrirter Schwefelsäure wird derselbe mit orangegeblicher Farbe aufgenommen.

Alle Versuche, eine Vereinigung von 1 Mol. Benzalacetophenon mit 1 Mol. der genannten Amine herbeizuführen, schlugen fehl.

Benzalacetophenonanilin,



Lässt man molekulare Mengen Anilin und Benzalacetophenon, in der 20-fachen Menge Alkohol gelöst, stehen, so scheidet sich ein Niederschlag ab, der, aus siedendem Benzol umkrystallisirt, weisse, zu Rosetten vereinigte Nadelchen bildet, die bei 175° schmelzen. Genau denselben Körper erhält man, wenn der alkoholischen Lösung der Componenten etwas Natronlauge zugefügt wird; die Abscheidung erfolgt dann in wenigen Stunden. Auf gleiche Weise wurde mit Benzalacetophenon das *p*-Toluidin condensirt; das *o*-Toluidin hingegen will nicht reagiren.

0.2208 g Sbst.: 0.6797 g CO₂, 0.1244 g H₂O.

0.1995 g Sbst.: 0.6092 g CO₂, 0.1228 g H₂O.

0.2650 g Sbst.: 12 ccm N (20°, 712 mm).

0.2264 g Sbst.: 10.6 ccm N (19.5°, 713 mm).

C₂₁H₁₉NO. Ber. C 83.72, H 6.31, N 4.65.

Gef. » 83.95, 83.28, » 6.26, 6.83, » 4.87, 5.05.

In der Wärme wird das Product von den meisten Lösungsmitteln aufgenommen, ausgenommen von Ligroin, Aether und Holzgeist. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das gesättigte Keton mit grünlicher Farbe; wird das Benzalacetophenonanilin destillirt, so spaltet sich die Verbindung in ihre Componenten. Auch bei dem Versuche, den Körper zu acetyliren, trat, selbst bei kurzem Erwärmen, totale Zersetzung ein.

Benzalacetophenon-*p*-Toluidin,



Aus Alkohol weisse, seidenglänzende Nadelchen; Schmp. 172°.

0.2030 g Sbst.: 0.6248 g CO₂, 0.1314 g H₂O.

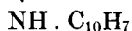
0.2994 g Sbst.: 13.3 ccm N (18.5°, 713 mm).

C₂₂H₂₁NO. Ber. C 83.80, H 6.66, N 4.44.

Gef. » 83.94, » 7.19, » 4.81.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit grünlich-gelber Farbe.

Benzalacetophenon- β -Naphthylamin,



10 g Benzalacetophenon und 6.7 g β -Naphthylamin wurden in 60 g Alkohol gelöst. Auf Zusatz concentrirter Natronhydratlösung schied sich sofort ein weisser Körper ab, den man einige Stunden stehen liess. Der abgepresste, mit heissem Alkohol ausgezogene Rückstand wurde aus viel kochendem Benzol umkrystallisirt, und es resultirten kleine, glatt bei 200° schmelzende Nadelchen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit orangegelber Farbe. Versuche, die Acetylverbindung darzustellen, schlugen sowohl bei dieser Verbindung als auch bei dem Benzalacetophenon-*p*-Toluidin fehl; die Körper scheinen sich zu zersetzen, denn es wurde stets ein nicht erstarrendes Oel erhalten. Auch die Bemühungen, 2 Mol. des Ketons mit 1 Mol. des Amins zu coudensiren, waren trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen vergeblich.

.1956 g Sbst.: 0.6146 g CO₂, 0.11 g H₂O.

0.2680 g Sbst.: 9.6 ccm N (15°, 708 mm).

C₂₅H₂₁N O. Ber. C 85.47, H 5.98, N 3.98.

Gef. » 85.60, » 6.24, » 3.89.

Hrn. Professor v. Kostanecki sind wir für die freundliche Unterstützung bei Ausführung dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet.

Bern, Universitätslaboratorium.

66. C. Ris und C. Simon: Ueber *p*-Dinitrodibenzylsulfosäure.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. Februar.)

In Bezug auf die kürzlich erschienene Mittheilung von Arthur G. Green und André R. Wahl¹⁾ über die Oxydation von *p*-Nitrotoluolsulfosäure möchten wir zur Orientirung bemerken, dass das englische Patent²⁾ dieser Autoren erst nach unserer ersten Mittheilung³⁾, nämlich im December 1897, publicirt worden ist.

Im Folgenden haben wir einige Ergänzungen und Berichtigungen über den Gegenstand nachzutragen. Was zunächst die freie Dinitrodibenzylsulfosäure anbetrifft, so lässt sich dieselbe nicht durch Behandlung des Natriumsalzes mit Salzsäure erhalten. Heisse starke Salzsäure verwandelt das neutrale Salz nur in das saure; mit letzterem scheinen Green und Wahl die Stickstoff- und Schwefel-Bestimmung ausgeführt zu haben in der Meinung, die freie Säure liege vor.

C₁₄H₁₁N₂O₁₀Na. Ber. Na 5.06. Gef. Na 4.62.

Die freie Dinitrodibenzylsulfosäure ist leicht zu gewinnen durch Zersetzung des Baryumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Eindampfen der filtrirten Lösung. Sie bildet eine blättrig krystallinische Substanz, die in Wasser sehr leicht löslich, dagegen nicht zerfliesslich ist.

Wir können die Beobachtung von Green und Wahl bestätigen, dass das reine *p*-dinitrodibenzylsulfosaure Natrium die Rothfärbung mit Alkalilauge und Phenylhydrazin nicht zeigt; unser mehrfach umkrystallisirtes Analysenmaterial zeigte die Reaction in der That nicht mehr. Zu bemerken wäre noch, dass die Färbung, wenn die Reaction

¹⁾ Diese Berichte **30**, 3097.

²⁾ No. 5351 vom 27. Febr. 1897.

³⁾ Diese Berichte **30**, 2618.