

Der Rückstand (0.6 g) wurde in Chloroform gelöst und mit wenig Petroläther versetzt; beim Stehen krystallisirten allmählich schneeweisse, feine Nadelchen aus, welche sich in Bezug auf den Schmelzpunkt (125°) sowie alle sonstigen Eigenschaften identisch mit dem in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen *O*-Methylendioxylylhydroxylamin erwiesen. In Bezug auf die noch nicht ganz sicher festgestellte Structurformel vgl. die voraufgehende Mittheilung.

0.1628 g Sbst.: 0.4258 g CO₂, 0.1168 g H₂O.

C₁₇H₂₂N₂O₂. Ber. C 71.32, H 7.69.

Gef. » 71.34, » 8.03.

Polymethylen, (CH₂)_x.

Die in allen vorhergehenden Versuchen aus ätherischer Lösung abgeschiedenen, weissen, sehr voluminösen Flocken wurden gesammelt, in siedendem Cumol gelöst und durch Zusatz der etwa sechsfachen Menge Petroläther wieder zur Abscheidung gebracht.

In getrocknetem Zustand stellt der Kohlenwasserstoff ein anscheinend amorphes, kreideähnliches Pulver dar, welches in allen gewöhnlichen organischen Solventien äusserst wenig — am ehesten noch in kochendem Cumol und kochendem Pyridin — löslich ist und bei 128° schmilzt.

0.1235 g Sbst.: 0.3872 g CO₂, 0.1628 g H₂O.

CH₂. Ber. C 85.71, H 14.28.

Gef. » 85.52, » 14.64.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

155. **Franz Sachs: Ueber Condensationen von aromatischen Nitroverbindungen mit Methylenderivaten.**

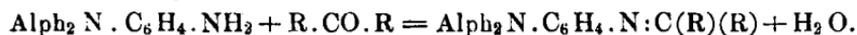
(Zweite Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

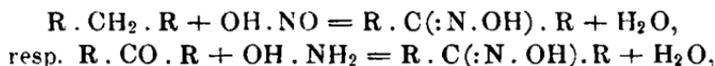
(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. März.)

Im vorigen Jahre (diese Berichte 32, 2341) haben Paul Ehrlich und ich über Condensationen von Nitroso-Dimethyl- und -Diäthyl-Anilin mit Derivaten des Benzylcyanids berichtet, die unter dem Einfluss von Alkali in der Weise vor sich gingen, dass aus der Nitrosogruppe der Sauerstoff, aus der Methylengruppe beide Wasserstoffatome als Wasser austraten. Diese Reaction ist eine allgemein bei Methylenverbindungen von saurem Charakter eintretende; man kann sie kurz: $\text{Alph}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO} + \text{R}^1 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}^2 = \text{Alph}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2) + \text{H}_2\text{O}$ formuliren, wobei R¹ und R² verschiedene oder gleiche, negative

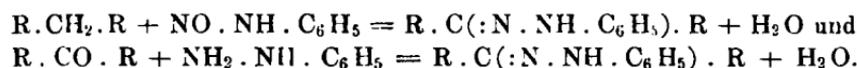
Radicale bedeuten. Diese Reaction ist gewissermaassen eine Umkehrung derjenigen, welche Hans Vogtherr¹⁾ beschrieben hat. Er stellt nämlich gleich constituirte Verbindungen durch Einwirkung von Dimethylphenylendiamin auf Ketone dar:



Zwei Paare von Reactionen, die in dem gleichen Verhältniss stehen, sind längst bekannt. Die erste ist die Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylenverbindungen, welcher die Darstellung von Oximen aus Ketonen und Hydroxylamin entspricht:



die zweite ist die Condensation von Methylenverbindungen mit Diazobenzolchlorid, welche die gleichen Producte (Azoverbindungen bezw. Hydrazone) liefert, wie sie aus Phenylhydrazin und Ketonen entstehen:



Diese drei Paare von Reactionen ergänzen sich dabei in willkommener Weise in der Art, dass die nach dem ersten Verfahren darzustellenden Derivate auf die zweite Weise meist nicht erhältlich sind, indem die entsprechenden Ketone theils unbekannt sind, theils wie z. B. das Benzoylcyanid in anderer Weise (als Säurecyanid) reagiren. Da auch Aminophenol²⁾ und Anilin in analoger Weise sich leicht mit Ketonen condensiren, war es wahrscheinlich, dass *p*-Nitrosophenol und Nitrosobenzol mit Methylenderivaten in Reaction zu bringen sein würden. In der That habe ich auch dies ausführen können, worüber später berichtet werden soll. Dagegen gelang es nicht, aus Methylenverbindungen und dem Nitrosamin des Benzylanilins Condensationsproducte zu erhalten, was man aus der Leichtigkeit des Zusammentretens von Ketonen und *o*s-Benzylphenylhydrazin hätte erwarten sollen.

Die Condensation wurde bisher in der Weise unternommen, dass zu der siedenden alkoholischen Lösung der Componenten wässriges oder alkoholisches, freies Alkali oder Alkoholat hinzugegeben wurde. Dabei bildeten sich oft unerwünschte Nebenproducte, so durch theilweise Reduction des Nitrosodimethylanilins Tetramethyldiamidoazoxybenzol oder durch Einwirkung auf die Cyangruppe beim Benzylcyanid andere Reactionsproducte, sodass man in einigen Fällen, wie z. B. beim Malonitril mittels freien Alkalis, überhaupt keine einheitlichen, krystallisirten Verbindungen erhalten konnte. Es ist mir jedoch ge-

¹⁾ Diese Berichte 25, 635.

²⁾ E. Haegeler, diese Berichte 25, 2735.

lungen, diesem Uebelstand in einfacher Weise dadurch abzuhelpfen, dass ich an Stelle des freien Alkalis alkalisch reagirende Salze nahm. Es lassen sich mit Vortheil Soda und Trinatriumphosphat, wie auch Cyankalium in der Art benutzen, dass man diese Salze in möglichst wenig Wasser löst, und sie zu der heissen alkoholischen Lösung der Componenten zugiebt. Gegen Soda und Trinatriumphosphat ist Nitrosodimethylanilin indifferent, mit Cyankalium tritt es zwar zu einem Hydrocyanid¹⁾ zusammen, indessen erst nach längerem Erhitzen.

Dabei haben sich interessante Anhaltspunkte für die Acidität der Wasserstoffatome der Methylengruppe ergeben; ein Theil der untersuchten Methylenverbindungen ist so sauer, dass er schon bei längerem Kochen in alkoholischer Lösung sich mit Nitrosoverbindungen condensirt, ein anderer thut dieses bei Zusatz von Soda oder Trinatriumphosphat, ein dritter bei Gegenwart von Cyankalium, das stärker wirkt, als die beiden eben genannten Salze, ein vierter erst auf Zusatz von freiem Alkali.

Die dabei erhaltenen Resultate sind ein neuer Beweis für die von Henrich²⁾ aufgestellte Theorie der negativen Natur ungesättigter Atomgruppen. Als am stärksten acidificirend erwiesen sich nämlich die Nitro- und die Cyan-Gruppe. In der That beginnt beim Malonitril, welches in Folge seiner zwei dreifachen Bindungen neben dem bisher noch nicht untersuchten Dinitromethan die sauersten Wasserstoffatome nach der Henrich'schen Theorie haben muss, die Reaction schon ohne Zusatz eines Condensationsmittels. Auch die im Benzolkern sitzende Nitrogruppe hat noch einen etwa gleich starken Einfluss; denn auch Nitrobenzylcyanid zeigt ohne Condensationsmittel beim Erhitzen mit alkoholischer Nitrosodimethylanilinslösung den charakteristischen Farbenumschlag in Rothbraun.

In die zweitere der oben erwähnten Klassen gehören diejenigen Methylenverbindungen, die einerseits die Cyangruppe, die Acetyl- (resp. Benzoyl-) gruppe oder die Gruppe $C:C$ — Radicale, welche in Uebereinstimmung mit der Henrich'schen Theorie ebenfalls stark sauer sind —, andererseits Radicale enthalten, die zwar auch noch sauer sind, aber doch in abgeschwächten Maasse, wie Phenyl, Carboxalkyl oder Carbamid u. s. w.; in diese Klasse fallen also Benzylcyanid, Cyanessigester, Cyanacetamid, Acetylaceton, Acetessigester und Glutaconsäureester, den ich der Liebesswürdigkeit des Hrn. Dr. Henrich verdanke.

In die dritte Klasse gehört z. B. Malonsäureester und in die vierte einige Derivate des Diphenylmethans, wie Tetramethyldiamido-

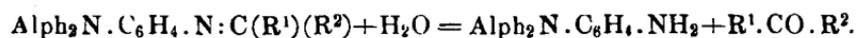
¹⁾ Lippmann, Fleissner, Wiener Monatshefte 6, 537.

²⁾ Diese Berichte 31, 2103; 32, 668.

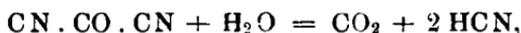
diphenylmethansulfon. Eine fünfte Klasse wären die Verbindungen, welche erst mit Alkoholat oder in Form ihres Natriumsalzes reagiren. eine sechste diejenigen, die auch unter diesen Bedingungen sich nicht in Reaction bringen lassen, doch habe ich Anzeichen, dass man hier durch Erhitzen der trocknen Substanzen auf 150° noch Resultate erzielen kann. Doch sind die Untersuchungen über diese beiden Klassen noch nicht sehr weit gediehen.

Auch bei den Eigenschaften der Condensationsproducte tritt der Einfluss der Cyangruppe hervor. Während das Condensationsproduct mit Acetessigester Wolle und Seide fast überhaupt nicht färbt, giebt dasjenige mit Cyanacetamid lachsrothe, dasjenige mit Malonitril rosa bis violettrosa Färbungen.

Wie schon in der ersten Mittheilung erwähnt ist, erleiden die Condensationsproducte durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren leicht eine Spaltung in Keton und Dialphylphenylendiamin:



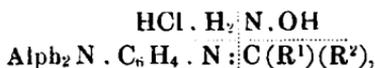
Aus dem Malonitrilderivat hätte man nach dieser Gleichung das Dinitril der Mesoxalsäure erwarten sollen, doch ist es bisher nicht gelungen, dieses zu fassen, statt seiner entstand vielmehr nach der Gleichung:



ein Gemenge aus Kohlensäure und Blausäure. Doch werden die Versuche in dieser Richtung noch weiter fortgesetzt.

Salzartige Verbindungen kann man indessen durch Einleiten von Salzsäuregas in die Benzol- oder Chloroform-Lösung der Körper erhalten. Sie sind sehr unbeständig.

Eine andere Spaltung findet beim Kochen der Verbindungen mit Hydroxylaminchlorhydrat in verdünntem Alkohol statt. Diese verläuft folgendermaassen:



sodass also Dialphylphenylendiamin und das Oxim des bei der Säurespaltung entstehenden Ketons gebildet werden.

Auch beim Kochen mit Anilinchlorhydrat und Phenylhydrazinchlorhydrat scheinen ähnliche Umsetzungen stattzufinden.

Endlich hat es sich gezeigt, dass die Reaction nicht nur auf Methylenverbindungen beschränkt ist, dass vielmehr unter gewissen Bedingungen, die z. B. beim Nitromethan erfüllt sind, auch die Methylgruppe zu dieser Condensation befähigt ist. Darüber hoffen Paul Ehrlich und ich bald Mittheilung machen zu können.

Experimenteller Theil.

4-Diäthylamidophenyl- μ -cyan-azomethinphenyl,
(C₂H₅)₂N . C₆H₄ . N : C(CN) . C₆H₅ ¹⁾.

Mit diesem bereits beschriebenen Körper ²⁾ sind seither folgende Versuche angestellt worden. Man löst die Verbindung in Chloroform und leitet trocknen Chlorwasserstoff ein; es tritt Entfärbung ein; in Lösung befindet sich ein salzartiges Additionsproduct, das sehr zersetzlich ist. Giesst man nämlich die farblose Flüssigkeit auf trocknes Filtrirpapier, so findet momentan unter Abspaltung von Salzsäure Wiederherstellung des Farbstoffes unter intensiver roth-orange Färbung statt. In festem Zustand erhält man das Additionsproduct beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Benzollösung der Base; dabei fällt ein gelblichweisser, etwa bei 172° unter Zersetzung schmelzender Niederschlag aus, der sich absolut trocken Monate lang unzer setzt hält.

Wird die rothe Verbindung in Alkohol gelöst und mit einem Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat und wenig Wasser am Rückflusskühler gekocht, bis fast vollkommen Entfärbung eingetreten ist, was etwa nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde der Fall ist, so fällt Wasser ein farbloses, bald erstarrendes Oel, das nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 128° schmelzende Nadeln gab. Dieselben erwiesen sich nach Schmelzpunkt, Analyse, Eigenschaften (Löslichkeit in heissem Wasser und in der Kälte in Alkalien) als das Oxim des Benzoylcyanids ³⁾,

das bereits bekannt ist (Schmp. 129°).

0.1450 g Subst.: 24.1 ccm N (13°, 756 mm).

C₈H₆ON₂. Ber. N 19.18. Gef. N 19.54.

4-Diäthylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-4'-Nitrophenyl ⁴⁾,
(C₂H₅)₂N . C₆H₄ . N : C(CN)C₆H₄ . NO₂.

Gegen trocknen Chlorwasserstoff verhält sich diese Verbindung wie die vorige. Aus der Benzollösung fällt ein citronengelbes, gegen 193° unter Zersetzung schmelzendes Pulver aus; die fast völlig farblos gewordene Chloroformlösung wird, ausgegossen, tiefviolethroth.

Nitrosodimethylanilin und Malonitril.

4-Dimethylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-Carbon-
säurenitril,

Die Componenten, in Alkohol erhitzt, reagiren schon ohne Alkalizusatz. Versetzt man die Lösung von 1 g Malonitril und 2 g Nitroso-

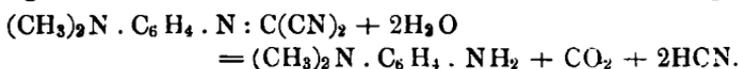
¹⁾ Nomenclatur siehe diese Berichte **32**, 2344.

²⁾ l. c. 2345.

³⁾ A. Meyer, diese Berichte **21**, 1314 u. a.

⁴⁾ Diese Berichte **32**, 2346.

dimethylanilin in 25 ccm Alkohol mit 4 Tropfen wässriger Sodalösung, so tritt die Reaction sofort ein. Man erhitzt eine halbe Stunde zum Sieden. Beim Erkalten krystallisirt das Condensationsproduct aus. Man krystallisirt es aus Alkohol um, in welchem es in der Wärme schwer löslich, in der Kälte fast unlöslich ist. Man erhält so dunkelrothe Krystalle mit Bronzereflex vom Schmp. 167°, unlöslich in Ligroin, Petroläther, löslich in Essigester, Chloroform und Aceton; aus diesem fällt Wasser röthliche, mikroskopische Nadelchen. Gegen Schwefelsäure ist die Verbindung relativ beständig, sie zerfällt indessen bei längerem Kochen mit 20-procentiger Schwefelsäure unter Gasentwicklung. Lässt man das entweichende Gas reine Kalilauge passiren, so wird es absorbirt. Baryumchlorid fällt daraus Baryumcarbonat; Ferrosulfat und Ferrichlorid ergeben Fällung von Berlinerblau; es entsteht also neben Dimethylphenylendiamin, welches als Sulfat in Lösung bleibt, Kohlensäure und Blausäure nach der Gleichung



Die Substanz färbt in alkoholischer Lösung direct Wolle und Seide rosa.

0.2214 g Sbst.: 52.2 cm N (13°, 767 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4$. Ber. N 28.28. Gef. N 28.16.

Nitrosodiäthylanilin und Malonitril.

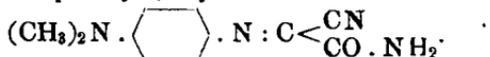
4-Diäthylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-Carbon-
säurenitril,



Man erhält diesen Körper in der gleichen Weise, wie die Dimethylverbindung, in braunvioletten, blau reflectirenden Nadeln. Aus Alkohol krystallisirt er bei raschem Abkühlen in violetrothen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 114°. Die alkoholische Lösung ist tiefdunkelroth, Wasser fällt daraus einen rosenfarbenen Niederschlag. Färbt direct Wolle oder Seide rosaviolett.

Nitrosodimethylanilin und Cyanacetamid.

4-Dimethylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-carbonsäureamid,



1.7 g Cyanacetamid und 3 g Nitrosodimethylanilin werden in 100 g siedendem Alkohol mit 9 ccm Sodalösung (von 12 pCt.) versetzt und eine viertel Stunde gekocht, dann mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim langsamen Abkühlen erhält man so centimeterlange, haarfeine, rosenrothe, blauschimmernde Nadelchen, beim raschen Erkalten dunkel himbeerrothe Prismen, die in Alkohol in der Wärme

schwer, in der Kälte sehr schwer sich lösen, auch in Aether sehr schwer löslich, in Ligroin unlöslich sind. Schmp. 220–221°.

0.2017 g Sbst.: 0.4502 g CO₂, 0.1026 g H₂O. — 0.2074 g Sbst.: 45 ccm N (17°, 771 mm).

C₁₁H₁₂ON₄. Ber. C 61.11, H 5.55, N 25.93.
Gef. » 60.86, » 5.70, » 25.97.

Nitrosodiäthylanilin und Cyanacetamid.

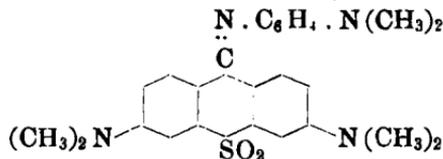
4-Diäthylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-carbonsäureamid,
(C₂H₅)₂N . C₆H₄ . N : C(CN) . CO . NH₂.

Darstellung wie beim Dimethylderivat aus 1.7 g Cyanacetamid und 3.4 g Nitrosodiäthylanilin. Violetrosa, blauschimmernde Krystalle mit lachsrothem Strich vom Schmp. 165–166°. Färbt Wolle und Seide lachsroth. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

0.2294 g Sbst.: 44.8 ccm N (16°, 756 mm).

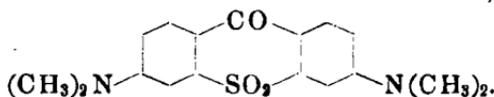
C₁₃H₁₆ON₄. Ber. N 22.95. Gef. N 22.65.

Nitrosodimethylanilin und Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfon,



Das Condensationsproduct fällt fast momentan aus, wenn man die siedende Lösung von 3 g Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfon und 2 g Nitrosodimethylanilin in 330 ccm Alkohol mit 2 ccm Natronlauge versetzt. Es ist ein orangerotes, in allen Mitteln sehr schwer lösliches Pulver. Seiner Constitution nach ist es sulfonirtes Dimethylamidophenyl-Auramin. Es wurde bisher selbst noch nicht näher untersucht, vielmehr sofort auf das durch Säureabspaltung entstehende Keton verarbeitet.

Tetramethyldiamidobenzophenonsulfon, Sulfon des Michler'schen Ketons,



Dieses Keton bildet sich sehr glatt beim Kochen des Rohproductes aus Nitrosodimethylanilin und Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfon und fällt als grüngelber Niederschlag aus. Man löst es in Chloroform und fällt mit Aether. Es ist ein ausserordentlich beständiger Körper, schmilzt scharf bei 317° (corr.) und sublimirt bei bedeutend höherer Temperatur unzersetzt. Es ist ja auch in seiner

Constitution dem Anthrachinon ähnlich. Die Farbe ist rein gelb. Es ist unlöslich in Ligroin, Essigester, Aether, Benzol, Aceton, schwer löslich in Eisessig, ziemlich leicht löslich nur in Chloroform. Die Analysenzahlen sind sämmtlich etwas zu niedrig, da die Substanz nicht vollkommen aschefrei zu erhalten war.

0.1362 g Sbst.: 9.7 ccm N (15°, 765 mm). — 0.2005 g Sbst.: 0.4501 g CO₂, 0.0986 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₃N₂S. Ber. C 61.77, H 5.44, N 8.48.

Gef. » 61.22, » 5.46, » 8.30.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

156. M. Henze: Condensation von Benzylcyanid mit Fumarsäureester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. März.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte 32, 3059) habe ich gezeigt, dass sich 2 Mol. Benzylcyanid mit je 1 Mol. Benzaldehyd unter der Einwirkung von Natriumäthylat zu dem Nitril der symmetrischen Triphenylglutarsäure vereinigen. Die Erklärung für diese Reaction ergab sich aus der Beobachtung, dass eine einfache Anlagerung von Benzylcyanid an das ungesättigte, von V. Meyer beschriebene Benzylidenbenzylcyanid stattfand. Es war nun von Interesse zu versuchen, wie sich Benzylcyanid unter obigen Bedingungen gegen andere ungesättigte Verbindungen verhält, und zwar wurde zu diesem Zweck zunächst Fumarsäureester gewählt. Es hat sich herausgestellt, dass hier der Vorgang bei Weitem nicht so einfach verläuft, sodass die Versuche noch nicht abgeschlossen sind. Aeussere Umstände veranlassen mich, die begonnene Arbeit auf einige Zeit zu unterbrechen, und ich bitte durch diese vorläufige Mittheilung mir die weitere Aufklärung dieser Verhältnisse überlassen zu wollen.

Anfangs wurden stets molekulare Mengen von Benzylcyanid mit Fumarsäureester unter Zusatz von Natriumäthylat in Wechselwirkung gebracht. Im Laufe der Untersuchung zeigte es sich aber, dass die Condensation jedenfalls zwischen einem Mol. des Esters und je zwei Mol. Benzylcyanid erfolgt. Die Arbeitsweise war demnach folgende: Zu 2 Mol.-Gew. Benzylcyanid, die mit etwa dem 4—5-fachen Volumen absolutem Alkohol verdünnt waren, wurde 1 Mol.-Gew. Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben. Fügt man jetzt 1 Mol.-Gew. Fumarsäureester hinzu, so erwärmt sich das Gemisch ausserordentlich stark und verdickt sich unter schmutzigrüner Färbung. Man erhitzt noch ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbad, lässt über Nacht stehen