

Aether; von concentrirter Schwefel- oder Salz-Säure wird sie mit intensiv gelber Farbe, wie die Rosindonsäure, aufgenommen.

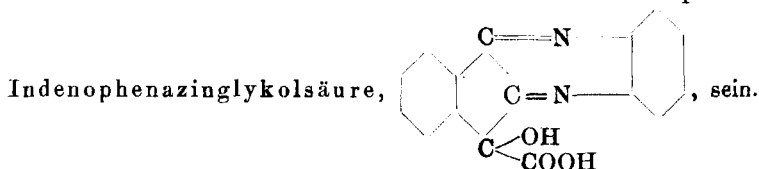
Sie gab nach dem Trocknen bei 120° folgende Zahlen:

0.1256 g Sbst.: 0.3147 g CO₂, 0.0469 g H₂O. — 0.1190 g Sbst.: 0.2988 g CO₂, 0.0430 g H₂O. — 0.1336 g Sbst.: 12.2 ccm N (16°, 736 mm).

C₁₆H₁₀N₂O₃. Ber. C 69.00, H 3.60, N 10.10.

Gef. » 68.34, 68.50, » 4.10, 4.00, » 10.40.

Die Substanz dürfte demnach die der Rosindonsäure entsprechende

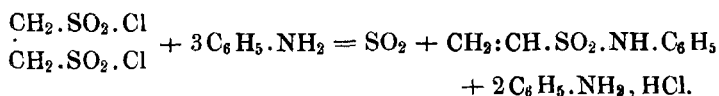


607. W. Autenrieth und Julius Koburger: Ueber die Einwirkung aromatischer Amine auf Aethylendisulfochlorid und über Vinylsulfonderivate.

[Mittheilung a. d. med. Abtheilung d. Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 20. October 1903.)

Vor einiger Zeit haben W. Autenrieth und P. Rudolph gezeigt, dass Anilin und Aethylendisulfochlorid im Sinne der folgenden Gleichung auf einander einwirken:



Bemerkenswerth an dieser Reaction dürfte sein, dass unter dem Einflusse des Anilins schon bei gewöhnlicher Temperatur, ja selbst bei Eiskühlung und starker Verdünnung des Reactionsgemisches durch Benzol, aus dem Aethylendisulfochlorid 1 Mol. Schwefeldioxyd abgespalten wird. Da hinsichtlich der Schwefligsäureabspaltung Anilin auf Propylendisulfochlorid gerade so einwirkt, wie auf das niedere Homologe, während andererseits Trimethylendisulfochlorid unter den gleichen Versuchsbedingungen Trimethylendisulfoanilid, (CH₂)₃(SO₂.NH.C₆H₅)₂, liefert, so halten sich die genannten Chemiker zu dem Schlusse berechtigt, dass nur αβ-Disulfochloride, also solche, welche die beiden SO₂Cl-Gruppen an zwei benachbarten Kohlenstoff-

¹⁾ Diese Berichte 34, 3467 [1901].

atomen enthalten, mit aromatischen Aminbasen Schwefeldioxyd abspalten und hierbei ungesättigte Monosulfonanilide geben. Um diese Reaction näher kennen zu lernen und dieselbe auf ihre allgemeine Gültigkeit zu prüfen, haben wir auf Aethylendisulfochlorid solche aromatische Basen einwirken lassen, welche ausser der Amidogruppe noch irgend einen Substituenten im Kerne enthielten; es sollte durch den Versuch insbesondere auch festgestellt werden, ob die Natur und Stellung der Substituenten irgend welchen Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübt oder nicht. Wir haben *o*-, *m*-, *p*-Toluidin, *m*-Nitrtranilin, *m*-Chloranilin und *p*-Phenetidin in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen und hierbei gefunden, dass alle diese primären Basen in analoger Weise mit dem Aethylendisulfochlorid in Reaction treten wie Anilin selbst; stets werden, unter Abspaltung von 1 Mol. Schwefeldioxyd aus dem Disulfochlorid, Vinylsulfonderivate der betreffenden Aminbasen gebildet. Einen Einfluss scheint die Stellung des Substituenten auf den Verlauf der Reaction nicht auszuüben, wie aus den Versuchen mit den drei Toluidinen hervorgeht, die mit Aethylendisulfochlorid gleich leicht und in nahezu quantitativer Ausbeute die entsprechenden Vinylsulfonoluide, $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, geben. Von den zu den Versuchen ausgewählten Aminbasen hat das *m*-Nitrtranilin mit dem Aethylendisulfochlorid bei weitem nicht so leicht reagirt wie die anderen substituirten Aniline; die Nitrogruppe, wie überhaupt negative Gruppen, welche die basische Natur des Anilins abschwächen, scheinen also einen hemmenden Einfluss auf den Verlauf der Reaction auszuüben. Die schwache Base *o*-Nitrtranilin wird sehr wahrscheinlich mit dem Aethylendisulfochlorid überhaupt nicht mehr reagiren.

Die von uns dargestellten »Vinylsulfonanilide« sind saure Verbindungen, die sich in Natronlauge, Ammoniak und den Alkalicarbonatlösungen unter Salzbildung leicht lösen und beim Ansäuern derartiger Lösungen unverändert wieder gefällt werden; sie lassen sich ferner nach den üblichen Methoden leicht alkyliren und acetyliren, während die Benzoylirung nach Schotten-Baumann auffallender Weise nicht gelang.

W. Autenrieth und P. Rudolph (l. c.) haben seiner Zeit angegeben, dass das Vinylsulfonanilid nicht in einfacher, glatter Weise Brom additionell aufnehme; wenigstens ist denselben die Darstellung eines Dibromäthylsulfonanilids, das ja hierbei hätte entstehen müssen, nicht geglückt. Bei der Einwirkung von Brom auf die Lösung des Vinylsulfonanilids in Chloroform trat eine starke Entwicklung von Bromwasserstoff auf; beim Stehenlassen in der Kälte schieden sich alsbald reichlich Krystalle aus, die aus bromwasserstoffsauerm Monobromanilin und Tribromanilin bestanden, und beim Eindunsten der von

diesen Krystallen abfiltrirten Chloroformlösung blieb ein zäher Syrup zurück, aus dem eine einheitlich zusammengesetzte, krystallisirende Substanz nicht mehr gewonnen werden konnte. Dieser Versuch wurde seiner Zeit nur mit $\frac{1}{2}$ g Vinylsulfonanilid angestellt; bei Wiederaufnahme desselben mit 4 g Substanz und bei sofortiger Zugabe eines bedeutenden Ueberschusses von Brom (6–8 At.) konnte in der That, neben viel Tribromanilin, auch das Dibromadditionsproduct des Vinylsulfonanilids erhalten werden. Bei der hydrolytischen Spaltung desselben mit concentrirter Salzsäure wurde Anilin und nicht etwa Dibromanilin nachgewiesen, wodurch die Constitution des Dibromides als $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gegeben ist.

Dieses Dibromadditionsproduct entstand in einer Menge von etwa 20 pCt. der Theorie. Bei der Einwirkung von Brom auf das Vinylsulfonanilid müssen also zwei Prozesse stattfinden; einmal eine einfache Addition von Brom an das Sulfonanilid, dann eine völlige Spaltung des Letzteren, von der als eine Componente der Spaltung Tribromanilin bestimmt nachgewiesen ist. Beim Vinylsulfon-*p*-phenetidid scheint die Addition von Brom der Hauptvorgang zu sein, wenigstens wurde bei dem entsprechenden Versuche das Dibromäthylsulfon-*p*-phenetidid, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, in guter Ausbeute erhalten. Die Constitution auch dieser Verbindung wurde durch Hydrolyse nachgewiesen.

Vinylsulfon-*p*-toluidid, $\text{CH}_2\text{:CH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (1.4).

Die im Nachstehenden beschriebenen Vinylsulfonderivate wurden in folgender Weise dargestellt: Aethylendisulfochlorid (1 Mol.) wird in kaltem Benzol, von dem es leicht aufgenommen wird, gelöst; ebenso bringt man das betreffende primäre Amin (3 Mol.) mit Benzol in Lösung und giesst nun die erstere Lösung allmählich und unter tüchtigem Umschütteln in diejenige der Aminbase. In den meisten Fällen erwärmt sich das Gemisch der beiden Stoffe beträchtlich, Schwefeldioxyd entweicht, und ein krystallinischer, aus dem salzsauren Salze der angewandten Aminbase bestehender Niederschlag scheidet sich alsbald aus. Um die Reaction zu Ende zu führen, lässt man unter häufigem Umschütteln noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen oder erwärmt kurze Zeit ganz gelinde, saugt dann den Niederschlag ab, spült ihn mit heissem Benzol aus und destillirt aus den gesammelten Filtraten das Lösungsmittel ab. Der Rückstand ist meist ein dunkel gefärbter, zäher Syrup, der mit Eis gekühlt und mit verdünnter Salz- oder Essig-Säure verrührt wird, damit noch etwa vorhandene freie Base in Lösung geht. Hierbei wird der Destillationsrückstand fest und krystallinisch, worauf er abgesaugt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen

und schliesslich aus einem geeigneten Lösungsmittel, meist stark verdünntem Alkohol, umkrystallisirt wird.

Man kann auch in der Weise arbeiten, dass man den Rückstand, der nach dem Abdestilliren des Benzols bleibt, in verdünnter Natronlauge, worin die Sulfonanilide leicht löslich sind, aufnimmt und diese Lösung zur Entfernung von vorhandener freier Base mit Aether ausschüttelt. Dann übersättigt man die wässrige Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure und schüttelt wiederum mit Aether aus, welcher jetzt das »Sulfonanilid« aufnimmt, das nach den gemachten Angaben rein erhalten wird.

Bei der Darstellung des Vinylsulfon-*p*-toluidids empfiehlt sich ein kürzeres Erwärmen des Gemisches der beiden Stoffe *p*-Toluidin und Aethylendisulfochlorid, die vorher in Benzol gelöst werden. Nur dann ist die Ausbeute eine gute und kann 90 pCt. der Theorie betragen. Dieses Toluidid krystallisirt aus stark verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen, die bei 74° schmelzen; es ist in kaltem Wasser nur sehr wenig, in heissem Wasser leichter und besonders in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich. Auch von concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus.

0.197 g Sbst.: 0.241 g SO₄Ba. — 0.166 g Sbst: 10.5 ccm N (24°, 743 mm).

C₉H₁₁NSO₂. Ber. S 16.24, N 7.1.
Gef. » 16.77, » 6.92.

Vinylsulfon-*p*-acettoluidid, CH₂:CH.SO₂.N $\begin{matrix} < \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ (1.4).

Die Lösung des Vinylsulfon-*p*-toluidids in einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid wird 8—10 Stunden unter Rückfluss gekocht, nach dem Erkalten mit Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, tüchtig umgeschüttelt, dann das gebildete Acetylderivat mit Aether ausgezogen. Dieser hinterlässt beim Eindunsten zunächst einen dicken Syrup, der beim Abkühlen und Durchrühren mit Wasser alsbald fest wird; durch Umkrystallisiren dieser festen Masse aus verdünntem Alkohol wird das Acetylderivat rein erhalten.

0.1435 g Sbst.: 7.8 ccm N (13°, 742 mm).

C₁₁H₁₃NSO₃. Ber. N 5.86. Gef. N 6.25.

Es bildet glänzende Blättchen vom Schmp. 87°, ist in Wasser, auch siedendem, nur wenig löslich, wird aber von Alkohol und Aether leicht gelöst.

Vinylsulfon-*o*-toluidid, CH₂:CH.SO₂.NH.C₆H₄.CH₃ (1.2), wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 64—65° erhalten. Die Ausbeute ist eine gute.

0.089 g Sbst.: 0.1047 g SO₄Ba. — 0.272 g Sbst.: 16.4 ccm N (15°, 750 mm).

C₉H₁₁NSO₂. Ber. S 16.24, N 7.1.

Gef. » 16.12, » 6.92.

Es verhält sich gegen Lösungsmittel wie das beschriebene isomere Derivat.

Das Acetylderivat des Vinylsulfon-*o*-toluidids, das in der oben angegebenen Weise erhalten wird, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen Prismen, die bei 69° schmelzen. Wie alle Acetylderivate dieser Reihe ist auch dieses in den kalten Alkalien unlöslich, geht aber beim Erhitzen mit denselben unter Verseifung leicht in Lösung.

0.1814 g Sbst.: 9.8 ccm N (12°, 754 mm).

C₁₁H₁₃NSO₃. Ber. N 5.86. Gef. N 6.36.

Vinylsulfon-*m*-toluidid, CH₂:CH.SO₂.NH.C₆H₄.CH₃ (1.3), wird aus Aethylendisulfochlorid (1 Mol.) und *m*-Toluidin (3 Mol.), die leicht mit einander schon bei gewöhnlicher Temperatur reagiren, in guter Ausbeute erhalten.

0.0737 g Sbst.: 0.0892 g SO₄Ba. — 0.16 g Sbst.: 9.9 ccm N (15°, 750 mm).

C₉H₁₁NSO₂. Ber. S 16.24, N 7.1.

Gef. » 16.62, » 7.14.

Es schmilzt bei 88°, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Prismen und verhält sich gegen Lösungsmittel wie die beschriebenen isomeren Derivate.

Vinylsulfon-*m*-nitranilid, CH₂:CH.SO₂.NH.C₆H₄.NO₂ (1.3).

Wie bereits erwähnt wurde, reagiert das *m*-Nitranilin als schwächere Base nicht so leicht mit Aethylendisulfochlorid wie die Toluidine. Bei einem Versuche wurde das Gemisch der Lösungen von 2.3 g des Disulfochlorids (1 Mol.) und 4.2 g *m*-Nitranilin (3 Mol.) in Benzol unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen gelassen; eine Reaction trat hierbei nicht ein: weder war der Geruch von Schwefeldioxyd bemerkbar, noch schieden sich Krystalle von salzsaurem Nitranilin aus. Wohl aber wirken die beiden Stoffe auf einander ein, wenn man in concentrirter Benzollösung arbeitet und die Mischung etwa 1 Stunde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Beim Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol wird das Vinylsulfon-*m*-nitranilid in schön gelb gefärbten Prismen erhalten.

0.1291 g Sbst.: 0.134 g SO₄Ba. — 0.1905 g Sbst.: 20 ccm N (13°, 746 mm).

C₈H₈N₂SO₄. Ber. S 14.04, N 12.3.

Gef. » 14.25, » 12.18.

Es schmilzt bei 119°, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, dagegen in heissem Wasser, sowie in den organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich.

Von den Alkalien und von Ammoniak wird das Vinylsulfon-*m*-nitranilid mit rein gelber Farbe gelöst.

Vinylsulfon-*p*-phenetidid, $\text{CH}_2\text{:CH.SO}_2\text{.NH.C}_6\text{H}_4\text{.OC}_2\text{H}_5$ (1.4).

p-Phenetidin (3 Mol.) reagirt sehr leicht mit Aethylendisulfchlorid (1 Mol.); mischt man die Lösungen der beiden Stoffe in Benzol, so scheidet sich beim Umschütteln fast sofort salzsaures *p*-Phenetidin aus, und gleichzeitig macht sich der Geruch nach Schwefeldioxyd stark bemerkbar. Die Ausbeute an *p*-Phenetidid ist befriedigend, wenn man frisch destillirtes *p*-Phenetidin in Arbeit nimmt.

0.1855 g Sbst.: 0.2625 g CO_2 , 0.075 g H_2O . — 0.1665 g Sbst.: 9.3 ccm N (18°, 735 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$. Ber. C 52.87, H 5.73, N 6.17.

Gef. » 52.84. » 6.15, » 6.33.

Das Vinylsulfon *p*-phenetidid krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen, bitter schmeckenden Blättchen vom Schmp. 88°, die sich gegen Lösungsmittel wie die beschriebenen Derivate verhalten. Sein Natriumsalz ist in kalter Natronlauge nur wenig löslich; versetzt man daher die klare Lösung des *p*-Phenetidids in wenig Natronlauge mit viel Lauge, so fällt das Natriumsalz schön krystallisirt aus.

Vinylsulfon-*p*-acetphenetidid, $\text{CH}_2\text{:CH.SO}_2\text{.N} \begin{cases} \text{COCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{.OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$
(Vinylsulfon-phenacetin),

entsteht bei mehrstündigem Kochen des Vinylsulfon-*p*-phenetidids mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid; Ausbeute gut.

0.2174 g Sbst.: 11.4 ccm N (12°, 732 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NSO}_4$. Ber. N 5.21. Gef. N 5.99.

Vinylsulfonphenacetin krystallisirt in feinen, bitter schmeckenden Prismen, die bei 70° schmelzen.

Vinylsulfon-*o*-nitro-*p*-phenetidid, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NH.SO}_2\text{.CH:CH}_2 \end{cases}$ (4), (2), (1).

Das Vinylsulfon-*p*-phenetidid lässt sich leicht in ein Nitroderivat überführen; um das Letztere darzustellen, schüttelt man 1 g des *p*-Phenetidids erst mit etwa 10 ccm verdünnter Salpetersäure an, fügt dann die gleiche Menge concentrirter Salpetersäure hinzu und lässt dieses Gemisch unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen; hierbei färbt sich das Phenetidid gelb bis orangefarben. Nun wird es abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Natronlauge gelöst, worin es

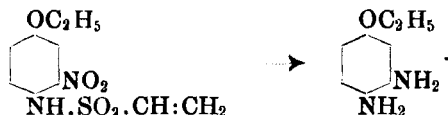
mit schön kirschrother Farbe löslich, dann die Lösung mit Essigsäure übersättigt. Hierbei fällt das Nitroderivat in gelb gefärbten, feinen Prismen aus. Oder man krystallisirt es aus verdünntem Alkohol um.

0.097 g Sbst.: 0.081 g SO_4Ba . — 0.1157 g Sbst.: 10.5 ccm N (10^0 751 mm).

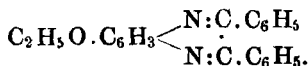
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_5$. Ber. S 11.77, N 10.3.

Gef. » 11.52, » 10.73.

Es schmilzt scharf bei 92^0 , ist in Wasser, auch heissem, fast unlöslich, wird aber von Alkohol, Aether und Chloroform leicht gelöst. Bei der Nitrirung des Vinylsulfon-*p*-phenetidids ist nur dieses eine Nitroderivat entstanden, und zwar ist die Nitrogruppe in die Orthostellung zur Vinylsulfonamidgruppe getreten. Der Beweis wurde durch Spaltung und sich daran anschliessende Reduction des Nitroderivates erbracht; hierbei wurde das schon bekannte *m*-Aethoxy-*o*-phenylendiamin erhalten:



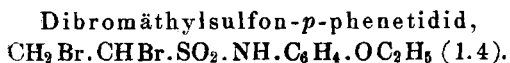
Dieses Diamin lieferte nämlich mit Benzil ein Chinoxalin, nämlich das *m*-Aethoxy-diphenylchinoxalin,



Zum Zweck der Reduction des Nitroderivates zu *m*-Aethoxy-*o*-phenylendiamin wurde die Lösung desselben in absolutem Alkohol mit einigen Cubikcentimetern Kalilauge versetzt, dann zum Sieden erhitzt; nun wurde allmählich und unter tüchtigem Umschütteln Zinkstaub im bedeutenden Ueberschuss eingetragen und das Gemisch noch so lange erhitzt, bis die ursprünglich roth gefärbte Lösung nahezu farblos geworden war, dann von der abfiltrirten Flüssigkeit der Alkohol abdestillirt und der mit Wasser verdünnte Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Der erhaltene dunkelgefärbte, krystallinische Rückstand vom Aetherauszug wurde sofort in Alkohol gelöst und diese Lösung mit einer gleichfalls alkoholischen Lösung von Benzil kurze Zeit erwärmt. Beim Erkalten, besonders auf Zusatz von Wasser, schieden sich feine, bei 150^0 schmelzende Nadelchen aus, die sich in Schwefelsäure mit tiefer rother Farbe lösten und durch Wasser aus dieser Lösung unverändert wieder gefällt wurden.

Diese Eigenschaften und endlich die Elementaranalyse liessen das Condensationsproduct aus dem erhaltenen Aetherrückstand und Benzil bestimmt als *m*-Aethoxy-diphenylchinoxalin erkennen.

Hieraus folgt aber, dass das durch Reduction des Nitroderivates entstandene Diamin *m*-Aethoxy-*o*-phenylendiamin gewesen ist, und weiterhin, dass bei der Nitrirung des Vinylsulfon-*p*-phenetidids die Nitrogruppe in die Orthostellung zur Vinylsulfonamidgruppe getreten war.



Von all' den untersuchten Vinylsulfonaniliden nimmt das *p*-Phenetidid am leichtesten Brom additionell auf, freilich muss erheblich mehr als die berechnete Menge Brom verwandt werden. Bringt man zu der Lösung des Vinylsulfon-*p*-phenetidids in Chloroform eine 10-procentige Brom-Chloroformlösung (2 At.-Gew. Brom), so tritt ohne erheblichere Bromwasserstoffentwicklung allmählich Entfärbung ein; beim Eindunsten dieser Lösung bleibt aber eine zähflüssige Masse zurück, aus der eine einheitliche, krystallisirende Substanz nicht gewonnen werden konnte. Als dann weitere 2 At.-Gew. Brom hinzugefügt wurden, trat eine starke Entwicklung von Bromwasserstoff auf, aber auch in diesem Falle gelang es nicht, aus dem Verdunstungsrückstande eine krystallisirende Substanz zu isoliren. Erst nachdem 8 Atome Brom auf 1 Molekül des Vinylsulfon-*p*-phenetidids angewandt worden waren, schien die Reaction beendet zu sein, denn das Gemisch entfärbte sich auch bei längerem Stehen nicht mehr, und die Entwicklung von Bromwasserstoff hörte nach einiger Zeit auf. Gleichzeitig hatten sich geringe Mengen eines bromwasserstoffsäuren Salzes ausgeschieden; die von diesen abfiltrirte Chloroformlösung lieferte beim Eindunsten einen dicken Syrup, der sich in wässriger Natronlauge fast völlig löste; diese Mischung wurde nun behufs Beseitigung basischer Stoffe (bromirtes *p*-Phenetidin) mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, dann wurde die wässrige Flüssigkeit angesäuert und wiederum mit Aether ausgezogen. Dieser Aetherauszug lieferte einen wenig gefärbten, krystallinischen Verdunstungsrückstand, aus dem bei wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblose, glänzende Prismen vom Schmp. 139° erhalten wurden. Nach den Ergebnissen der Analyse bestanden diese Krystalle aus dem Dibromadditionsproduct des Vinylsulfon-*p*-phenetidids.

0.1905 g Sbst.: 0.118 g SO_4Ba . — 0.1335 g Sbst.: 0.130 g AgBr. — 0.1236 g Sbst.: 4.8 ccm N (22°, 742 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}_2\text{SN}$. Ber. Br 41.30, S 8.28, N 3.7.
 Gef. » 41.43, » 8.14, » 4.29.

Eine Spaltung des Dibromderivates mit concentrirter Salzsäure, wobei als die eine Componente der Hydrolyse *p*-Phenetidin und

nicht etwa ein Dibromphenetidin erhalten wurde, zeigte, dass sich das Brom an die Vinylgruppe der Seitenkette additionell angelagert hatte, und nicht etwa in den Benzolkern substituierend eingetreten war. Bei der reichlichen Entwicklung von Bromwasserstoff bei dem Bromierungsversuche hätte auch das Letztere eingetreten sein können.

Hr. cand. chem. R. Bernheim hat die zuletzt beschriebenen Versuche mit dem Vinylsulfon-*p*-phenetidid für uns ausgeführt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle herzlich danken.

608. J. W. Brühl: Ueber das optische Verhalten und die Constitution der Nitrosoalkylurethane und des Anthranils.

(Eingegangen am 22. October 1903.)

Hr. Otto Schmidt hat in seinen »Physikalisch-chemischen Untersuchungen bei organischen Säureamiden«¹⁾ die spectrochemische Methode zur Behandlung einer Reihe von Structurproblemen benutzt. Ich habe mich dieser sachkundigen und erfolgreichen Anwendung der Methode, deren Ausbau mich manches arbeitsreiche Jahr beschäftigt hat, aufrichtig gefreut. Aber wenn ich auch den Resultaten Schmidt's in der Mehrzahl der von ihm erörterten Fälle zustimmen konnte, so schien mir doch in zweien derselben, in welchen unsere Ansichten nicht übereinstimmen, eine Nachprüfung wünschenswerth. Ich habe inzwischen diese Controlle ausgeführt, und will gleich hier bemerken, dass im Falle der Nitrosoalkylurethane Schmidt Recht behalten, dass er hingegen hinsichtlich des Anthranils geirrt hat.

I. Nitrosoalkylurethane.

Anlässlich meiner Untersuchungen über die »Spectrochemie des Stickstoffs« habe ich neben anderen Nitrosoverbindungen auch das Nitrosoäthylurethan bearbeitet²⁾, und bei diesem Körper die Constanten für die Gruppen N₂O resp. NO viel grösser als bei allen übrigen, unter sich übereinstimmenden Nitrosoverbindungen gefunden. Da nun auch die chemischen Eigenschaften des Nitrosomethylurethans, insbesondere seine leichte Ueberführung in Diazomethan, ebenso gut mit einer diazoartigen, wie mit der üblichen Nitrosoformulirung übereinzustimmen schienen, sprach ich die Ansicht aus, dass die Nitrosoalkylurethane diazoartiger Natur seien. Schmidt hat nun drei Nitrosoalkylure-

¹⁾ Diese Berichte 36, 2459 [1903]

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 22, 379 ff. [1897]; 25, 602 ff. [1898].