

Die HHrn. Knorr und Stolz haben ihr Pikrat durch Fällen einer wässrigen Aminoantipyrinlösung mit 1-proc. wässriger Pikrinsäurelösung erhalten. Als ich mit einer mir von Hrn. Prof. Knorr in liebenswürdiger Weise überlassenen Probe von Aminoantipyrin ein Pikrat nach meiner Methode herstellte, erhielt ich ebenfalls die Substanz vom Schmp. 183—184°.

Bei der Spaltung des Condensationsproducts mit verdünnter Schwefelsäure entstehen somit Isatin und Aminoantipyrin.

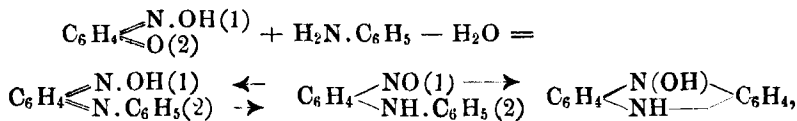
695. A. Wohl: Zur Kenntniss der Reaction zwischen Nitrobenzol und Anilin bei Gegenwart von Alkali.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. November 1903.)

Bei der Umsetzung von Nitrobenzol mit Anilin unter Zugabe von Alkali entsteht ausser Azobenzol in beträchtlicher Menge je nach der Reactionstemperatur Phenazin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} C_6H_4$, oder Phen-

azin-*N*-oxyd, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} C_6H_4$ ¹⁾. Die Reaction wurde so erklärt,



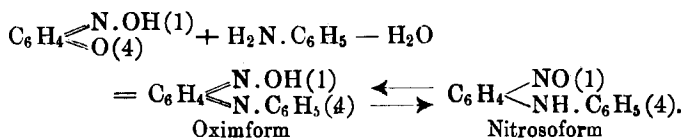
das bei der Wasserabspaltung Phenazin, bei der Oxydation durch überschüssiges Nitrobenzol Phenazin-*N*-oxyd liefert.

Die Umlagerung des Nitrobenzols in *o*-Nitrosophenol wird von einer quantitativ zurücktretenden Umlagerung in *p*-Nitrosophenol begleitet, die sich bei Abwesenheit von Anilin durch die Bildung geringer Mengen *p*-Nitrosophenol kennzeichnet²⁾.

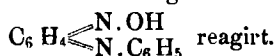
¹⁾ A. Wohl und W. Aue, diese Berichte 34, 2442 [1901].

²⁾ A. Wohl, diese Berichte 32, 3486 [1899]. ³⁾ A. Wohl, l. c.

Es ist nunmehr gelungen auch das Product der Nebenreaction in der Parareihe bei Anwesenheit von Anilin aufzufinden, und zwar bleibt hier, wie so häufig, das Zwischenproduct erhalten, weil im Gegensatz zur Orthoreihe die weitere Condensation unter Ringbildung nicht möglich, bezw. nicht begünstigt ist. Wird die wässrig-alkalische Lösung der Schmelze aus Nitrobenzol, Anilin und Alkali mit Kohlensäure behandelt, so erhält man in einer Ausbeute, die etwa der sonst entstehenden *p*-Nitrophenolmenge entspricht, O. Fischer's *p*-Nitrosodiphenylamin. Die Reaction verläuft also unzweifelhaft nach der Gleichung



Der experimentelle Nachweis, dass der Vorgang in der Parareihe vom Nitrobenzol zu einer Verbindung der Nitrosostufe führt, bietet eine erwünschte Bestätigung für die obige Annahme eines analogen Verlaufs der Hauptreaction in der Orthoreihe. Bei dieser Gelegenheit wurde gefunden, dass das *p*-Nitrosodiphenylamin durch salzsaures Hydroxylamin in Chinondioxim übergeführt wird, nach dieser Richtung hin also jedenfalls im Sinne der obigen Oximformel



30 g Anilin und 30 g Nitrobenzol werden mit 120 g fein gepulvertem, ganz trockenem Aetznatron gemischt und in einem weiten Reagensglase im Oelbade auf 110–120° erhitzt. Das Gemenge wird häufig mit einem Glasstabe umgerührt, färbt sich dann nach kurzer Zeit braun und wird beim Eintreten der Reaction zunächst dünnflüssig. Die Temperatur wird jetzt zwischen 120–125° gehalten. Hierbei beginnt die Masse bald sich dunkler zu färben, erst dickflüssig und nach einiger Zeit ziemlich hart zu werden. Wenn die Masse in diesem Zustande ist, kann man die Reaction für beendet ansehen. Das beim Erkalten vollständig hart werdende Reactionsproduct wird am besten noch heiss in ca. 1 L Wasser gebracht. Zum besseren Auslaugen des Aetznatrons erwärmt man es auf einem Wasserbade und lässt es dann in einer Eismischung erkalten, bis die entstandene Base und das Azobenzol wieder krystallisirt sind. Jetzt saugt man die alkalische Flüssigkeit durch ein gehärtetes Filter ab und wäscht den festen Rückstand zur Beseitigung des an ihm noch haftenden Alkalis mehrmals mit Wasser aus. Die stark alkalische Flüssigkeit wird mit Kohlensäure behandelt. Nach etwa 2-stündigem Einleiten wird von den ausgefallenen, schwarzblauen Nadeln abfiltrirt und in das Filtrat

nochmals eine bis zwei Stunden Kohlensäure eingeleitet. Die jetzt noch ausgefallten Krystalle werden zugleich mit den zuerst erhaltenen umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol 1.6 g. Reiner wird die Substanz so erhalten, dass man die alkoholische Lösung bis zur beginnenden Emulsion mit Wasser verdünnt und einige Zeit stehen lässt. Dann fallen glänzende, blauschwarz gefärbte, lange Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 145° (corr.) schmelzen.

0.1831 g Sbst.: 0.4878 g CO₂, 0.0842 g H₂O. — 0.1542 g Sbst.: 19.3 ccm N (24°, 760 mm).

C₁₂H₁₀ON₃. Ber. C 72.72, H 5.05, N 14.14.

Gef. » 72.63, » 5.12, » 13.94.

0.1101 g Substanz wurden in 16.822 g Benzol gelöst und erniedrigten den Schmelzpunkt um 0.170°. Mol.-Gew. 190 gef.; ber. für C₁₂H₁₀ON₂ 198.

Beim Vergleich mit dem auf andere Weise dargestellten *p*-Nitrosodiphenylamin ergab sich die völlige Uebereinstimmung der beiden Körper in Bezug auf physikalische Eigenschaften und chemische Reactionen. Das Benzoat zeigt den Schmp. 158° (corr.)¹⁾.

Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin.

600 ccm Wasser wurden mit 4 g Nitrosodiphenylamin und 3.5 g salzsaurem Hydroxylamin unter beständigem Rühren zum Sieden erhitzt, bis die blauen Krystalle völlig gelöst waren. Nach Entfernung einer geringen Menge schwarzer Zersetzungsproducte schieden sich aus dem tiefrothen Filtrat beim Erkalten feine, röthliche Nadeln ab, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle nahezu farblos wurden. Damit die Krystalle sich nicht in wasserhaltigem Zustande abscheiden, muss nach dem Abfiltriren von der Thierkohle die heisse, hellgelbe Lösung möglichst schnell gekühlt werden. Ausbeute 1.2 g. Beim Erhitzen der Substanz über 200° erfolgt allmähliche Zersetzung, die gegen 230—240° vollständig wird.

0.1068 g Sbst.: 0.2054 g CO₂, 0.0430 g H₂O. — 0.1234 g Sbst.: 21.7 ccm N (17°, 758.3 mm).

C₆H₆O₂N₂. Ber. C 52.18, H 4.35, N 20.29.

Gef. » 52.43, » 4.49, » 20.42.

Diese Zahlen liessen auf Chinondioxim schliessen. In der That stellte sich heraus, dass das erhaltene Product in seinen äusseren Eigenschaften sowohl wie in seinen Reactionen dem schon auf andere

¹⁾ Bridge, Ann. d. Chem. 277, 103, giebt 156° an.

Weise dargestellten und mehrfach beschriebenen Chinondioxim völliglich.

Aus dem tiefrothen Filtrat konnte weder durch Eindunsten im Vacuum, noch durch Ausäthern, noch durch Wasserdampfdestillation ein einheitliches Product isolirt werden. Da bei der Reaction Anilin entstehen muss, das sich im Filtrat nicht nachweisen lässt, so ist anzunehmen, dass das salzsaure Anilin im Entstehungszustande sich mit einem Theil des *p*-Nitrosodiphenylamins zu Azophenin und anderen Farbstoffen umsetzt.

Darstellung der dem *p*-Nitrosodiphenylamin entsprechenden Naphtoverbindung.

20 g α -Naphtylamin wurden mit 17 g Nitrobenzol und 100 g gepulvertem Natronhydrat gemischt und im Oelbade auf 115–120° erhitzt, bis das Gemenge nach völliger Verflüssigung wieder fest geworden war. Das Reactionsproduct wurde dann unter gelindem Erwärmen mit einem Liter Wasser ausgelaugt, die so gewonnene alkalische Flüssigkeit ausgeäthert und Kohlensäure eingeleitet. Hierbei fielen 0.17 g eines braunen, amorphen, die Filterporen leicht verstopfenden Pulvers aus. Dasselbe wurde in Alkohol gelöst und bis zur bleibenden Emulsion mit Wasser verdünnt.

Im Verlaufe von mehreren Tagen schieden sich feine, blaue Nadeln ab, deren Aussehen sehr an das *p*-Nitrosodiphenylamin erinnerte, und die auch einen näherliegenden Schmp. (143°) zeigten. Jedoch wurde durch das Zusammenmischen beider Substanzen der Schmelzpunkt um 23° erniedrigt, wodurch bewiesen ist, dass Identität nicht besteht. Schwefelsäure löst das *p*-Nitrosodiphenylamin mit rothbrauner, das neue Product mit grüner Farbe. Auf eine Analyse desselben musste wegen der äusserst geringen Reinausbeute verzichtet werden. Doch kann man wohl annehmen, dass die dem *p*-Nitrosodiphenylamin entsprechende Naphtoverbindung vorliegt.

Wurde derselbe Versuch mit β -Naphtylamin ausgeführt, so blieb die alkalische Lauge bei der Behandlung mit Kohlensäure klar, desgleichen bei Anwendung von *o*-Nitrotoluol.

Die vorstehend beschriebenen Versuche sind von Hrn. W. Aue¹⁾ begonnen und von O. Ahlert²⁾ fortgesetzt worden.

¹⁾ Dissert., Berlin 1902.

²⁾ Dissert., Berlin 1903.