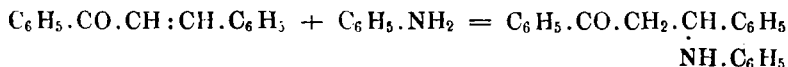
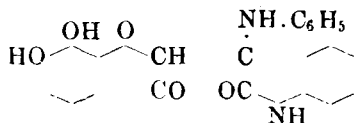


nung der Atome aufweist, Anilin an der Stelle der doppelten Bindung nach dem wahrscheinlichen Schema:



anzulagern vermag. Es ist deshalb anzunehmen, dass dem Einwirkungsproduct des Anilins auf Gallorubin eine ähnliche Structur, wie etwa



zukommt. Uebereinstimmend mit seiner Constitution wollen wir ihm den Namen »Anilinodihydrogallorubin« geben.

Das Anilinodihydrogallorubin löst sich in Alkalien mit grünelber Farbe und wird aus den alkalischen Lösungen durch Säuren unverändert ausgefällt. Bei längerem Kochen mit wässrigen oder bei kurzem Sieden mit alkoholischen Säuren wird es in die Componenten gespalten. Es stellt noch einen schwachen Reizfarbstoff dar; die Ausfärbungen erscheinen je nach der Art der Metalloxyde bräunlich bis grünlichgelb.

Mülhausen i/E., Chemieschule.

127. Arnold Reissert: Ueber die Condensation zwischen aromatischen Nitrokörpern und Verbindungen mit reactionsfähigen Methylengruppen.

(Eingegangen am 20. Februar 1904.)

Bereits vor einer längeren Reihe von Jahren hat man die Beobachtung gemacht¹⁾, dass Lösungen mehrfach nitrirter Benzolderivate bei Gegenwart alkoholischer oder auch wässriger Alkalilauge intensive Färbungen zeigen, wenn man sie mit gewissen Aldehyden oder Ketonen versetzt, doch ist die Ursache des Auftretens dieser Farbenerscheinungen bisher unerforscht geblieben:

Versuche, welche ich behufs Aufklärung dieser Reactionen unternommen habe, führten mich zu folgenden Ergebnissen.

Zunächst hat sich gezeigt, dass die Farbenerscheinungen nicht als Gruppenreaction von Aldehyden bezw. Ketonen aufzufassen sind,

¹⁾ Janovsky, diese Berichte 24, 971 [1891]; Willgerodt, diese Berichte 25, 603 [1892]. — Béla von Bittó, Ann. d. Chem. 269, 377.

sondern dass auch andere Körper, welche bewegliche Wasserstoffatome in Gestalt einer an negative Complexe gebundenen Methylengruppe enthalten, zu den in Rede stehenden Färbungen führen; es zeigte sich nämlich, dass alkoholische Dinitrobenzollösungen, welche mit Natriumalkoholatlösungen versetzt sind, nicht nur von den von Béla von Bittó angegebenen Aldehyden und Ketonen, sondern auch durch Benzylcyanid, Malonsäureester, Cyanessigester und ähnlich constituirte Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur blau bis violettroth gefärbt werden. Im allgemeinen sind diese Färbungen wenig beständig; sie gehen bald durch roth und braunroth in reines Braun über. Diese braunen, alkalischen Lösungen werden durch Wasser nicht gefällt, wenn Natrium in genügender Menge angewendet wurde, um alles Dinitrobenzol der Reaction zugänglich zu machen.

Die wässrig-alkoholischen Lösungen geben mit Säuren versetzt tief braune Niederschläge, die Reactionsproducte sind also säureartiger Natur.

Ich will gleich vorausschicken, dass es nicht gelungen ist, die Constitution der so entstandenen Körper aufzuklären; sie scheinen äusserst complexer Natur zu sein, zeigen keine Neigung zur Krystallisation und liefern auch keine krystallinischen Umwandlungsproducte.

Versuche, welche mit Nitrobenzol, *o*- und *p*-Nitrotoluol ausgeführt wurden, zeigten, dass auch bei diesen Verbindungen unter den angegebenen Bedingungen Braunfärbung und Bildung tief gefärbter saurer Körper eintritt, doch bleibt die Reaction hier bei gewöhnlicher Temperatur auch nach tagelangem Stehen meist unvollständig; in der Hitze dagegen verläuft sie rasch und unter Umwandlung der gesammten Menge des Nitrokörpers, ohne dass die mit alkoholischer Natronlauge allein daraus entstehenden Azoxyverbindungen auch nur spurenweise im Reactionsproduct aufgefunden werden können.

Nitrobenzol und Aceton.

Setzt man zu einem Gemisch gleicher Moleküle Nitrobenzol und Aceton eine Lösung der 2 Atomen entsprechenden Menge Natrium in der zwanzigfachen Menge Aethylalkohol, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich tief roth. Bei gewöhnlicher Temperatur findet zuweilen nach einigen Stunden spontan eine heftige Reaction statt, wobei der Alkohol in's Sieden geräth und die Masse sich tief braun färbt. Beim Erhitzen im Wasserbade tritt die Reaction schon nach wenigen Minuten ein. Um die Entstehung schmieriger Nebenproducte, welche hierbei in grosser Menge auftreten, nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde der Aethylalkohol durch Methylalkohol ersetzt und ferner die Menge des Acetons erhöht, da hierdurch die Ausbeute an dem Hauptproduct der Reaction verbessert werden konnte.

Von den zahlreichen, mit verschiedenen Mengenverhältnissen ausgeführten Versuchen sei der folgende hier genauer beschrieben:

61.5 g Nitrobenzol und 120 g Aceton werden mit einer Lösung von 23 g Natrium in 300 ccm Methylalkohol versetzt. Man erwärmt die Mischung am Rückflusskühler im Wasserbade, bis der Alkohol lebhaft zu sieden beginnt, entfernt dann den Kolben vom Wasserbade und lässt die nun ruhig verlaufende Reaction nahezu zu Ende gehen. Zum Schluss wird noch etwa $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Mischung, welche sich während der Reaction tief braun gefärbt hat, wird direct mit Wasserdampf behandelt. Nach dem Abtreiben des Alkohols und des überschüssigen Acetons folgt ein durch Anilin getriebtes wässriges Destillat, und zum Schluss geht eine kleine Menge Azobenzol über. An diesen Producten wurden aus den gesammten Destillaten gewonnen: 11 g Anilin, 0.5 g Azobenzol.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser auf einen Liter mehrfach filtrirt, damit halb feste, schmierige, nach Isonitril riechende Producte entfernt werden, und die klare, braune Lösung mit Salzsäure gefällt. Die Menge der so gewonnenen Säure betrug 50 g. Eine kleine Menge derselben Substanz (3 g) konnte noch aus den abfiltrirten alkalionlöslichen Schmierern durch Anreiben mit Salzsäure, Extrahiren der nunmehr krümelig gewordenen Masse mit Natronlauge und Ansäuern der filtrirten Lösung gewonnen werden.

Das Gewicht der zurückgebliebenen alkalionlöslichen Substanz betrug 22 g.

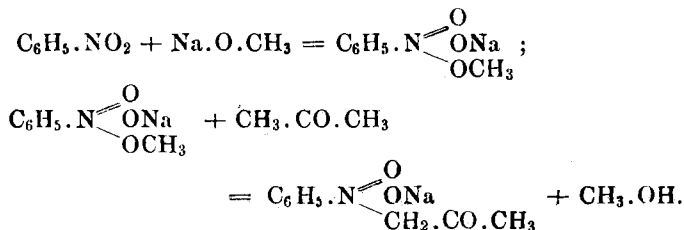
Da es sich im Verlauf der weiteren Versuche zeigte, dass die so dargestellte Säure noch nicht einheitlich war, wurde das beschriebene Verfahren in der Weise abgeändert, dass die alkalische, von den Schmierern befreite Reactionsflüssigkeit in der Siedehitze mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag noch mehrmals mit Wasser ausgekocht wurde.

Die Filtrate der so gewonnenen »schwer löslichen Säure« setzen beim Erkalten eine undeutlich krystallinische Masse ab, welche heller und lebhafter braun gefärbt ist als die zuerst gefällte Säure und die ich als »leicht lösliche Säure« bezeichne. Ihre Menge war stets nur gering. Alle Versuche, die beiden Säuren durch Umkrystallisiren, Umlösen, Hindurchführen durch Salze u. s. w. zu reinigen, schlugen fehl; sie wurden daher direct zur Analyse gebracht.

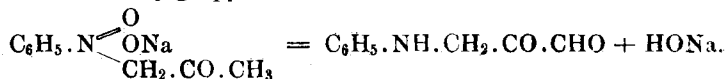
Die Mutterlauge der »leicht löslichen Säure«, aus denen durch Extrahiren mit Aether oder Eindampfen ein fassbares Product nicht mehr zu erhalten war, wurden mit Bromwasser versetzt, so lange das Brom verbraucht wurde.

Man erhält so einen Niederschlag, der aus mit geringen Mengen Tribromanilin verunreinigter Tribromanilidoessigsäure besteht. Diese Säure ist zuerst von Schwebel ¹⁾ durch Bromiren der Anilidoessigsäure dargestellt worden. Ihr Entdecker giebt an, sie löse sich »kaum in heissem Wasser, ebenso wenig in Säuren und Alkalien«. Die auffällige Angabe, die Säure löse sich kaum in Alkalien, beruht, wie die Untersuchung der aus Anilidoessigsäure dargestellten Säure zeigte, auf einem Irrthum. Wenn man die Säure mit starker Natronlauge oder starkem, wässrigem Ammoniak übergiesst, so erhält man allerdings keine vollständige Lösung; der Rückstand ist aber leicht in Wasser löslich und besteht aus dem im Ueberschuss des Alkalis schwer löslichen Natrium- bzw. Ammonium-Salz der Säure. Man kann diese Eigenschaft der Säure mit Vortheil zu ihrer Reinigung verwenden, wobei im vorliegenden Falle wie folgt verfahren wurde. Der durch Bromwasser erzeugte Niederschlag wird zunächst einmal aus Alkohol umkrystallisirt und die so vorgereinigte Säure in warmer, 10-procentiger Natronlauge gelöst. Beim Erkalten der nöthigenfalls durch Glaswolle filtrirten Lösung krystallisirt dann das Natriumsalz der Säure in federförmig angeordneten Nadelchen aus, die man durch Glaswolle absaugt, in Wasser löst und mit Säure zersetzt. Aus Alkohol krystallisirt die Tribromanilidoessigsäure in breiten, rosettenförmig angeordneten Nadelchen, die nach vorherigem Sintern bei 200° unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen. Ihr Ammoniumsalz krystallisirt aus wenig heissem Wasser in silberglänzenden Nadelchen.

Die Bildung der Tribromanilidoessigsäure giebt einen Fingerzeig für die Art, in der das Aceton unter den angegebenen Bedingungen auf das Nitrobenzol einwirkt. Sie zeigt, dass an der Nitrogruppe Condensation stattfindet, indem wahrscheinlich zunächst Natriummethylat an diese Gruppe addirt wird und dann ein Acetonrest an den Stickstoff tritt, etwa gemäss der Gleichungen:



Die unbeständige Stickstoffsauerstoffgruppe wird dann unter Oxydation der Methylgruppe des Acetonrestes reducirt werden:



¹⁾ Diese Berichte 11, 1131 [1878].

Aus einem solchen hypothetischen Ketoaldehyd könnte alsdann durch die Einwirkung des Broms Tribromanilidoessigsäure gebildet werden.

Wird die Mutterlauge der sogenannten »leicht löslichen Säure« nicht mit Brom gefällt, sondern nach dem Neutralisiren und Einengen mit Chlorcalcium versetzt, so entsteht ein Niederschlag von Calciumoxalat. Man ersieht hieraus, dass das Aceton bei der Reaction zum Theil einer ausserordentlich weitgehenden Oxydation unterliegt. Dieser Umstand erschwert die Deutung der bei der Analyse der schwer löslichen und der leicht löslichen Säure erhaltenen Resultate. Dazu kommt, dass in Folge der sehr schwierigen Reinigung der Säuren stets etwas schwankende Analysenzahlen erhalten wurden. Ich lasse einige dieser Zahlen ohne weiteren Commentar hier folgen.

Analyse der schwer löslichen Säure:

0.20576 g Sbst.: 0.56248 g CO₂, 0.10004 g H₂O. — 0.25196 g Sbst.: 0.67782 g CO₂, 0.11644 g H₂O. — 0.1956 g Sbst.: 0.52846 g CO₂, 0.09982 g H₂O. — 0.2079 g Sbst.: 11.1 ccm N (11.5°, 754.5 mm). — 0.21634 g Sbst.: 10.9 ccm N (14.1°, 752 mm).

Gef. C 74.55, 73.38, 73.68, H 5.45, 5.18, 5.71, N 6.29, 5.84.

Analyse der leicht löslichen Säure:

0.16248 g Sbst.: 0.41632 g CO₂, 0.07324 g H₂O. — 0.14782 g Sbst.: 0.3757 g CO₂, 0.08484 g H₂O. — 0.15226 g Sbst.: 0.3869 g CO₂, 0.07824 g H₂O. — 0.22112 g Sbst.: 0.56212 g CO₂, 0.11606 g H₂O. — 0.15368 g Sbst.: 7.6 ccm N (13.9°, 746.5 mm). — 0.18204 g Sbst.: 8.4 ccm N (13.9°, 745 mm).

Gef. C 69.88, 69.32, 69.30, 69.33, H 5.05, 6.43, 5.76, 5.88, N 5.69, 5.30.

Analyse der Tribromanilidoessigsäure:

0.34278 g Sbst.: 0.3042 g CO₂, 0.06248 g H₂O. — 0.35176 g Sbst.: 11.6 ccm N (12°, 740.5 mm). — 0.18708 g Sbst.: 0.27496 g AgBr. — 0.15594 g Sbst.: 0.22838 g AgBr.

C₈H₆NO₂Br₃. Ber. C 21.74, H 1.56, N 3.62, Br 61.83.

Gef. » 24.20, » 2.03, » 3.80, » 62.55, 62.31.

m-Dinitrobenzol und Aceton.

m-Dinitrobenzol wird von Aceton bei Gegenwart von Alkalilösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch angegriffen. Hier ist die Anwesenheit von Alkohol nicht erforderlich, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

28 g Dinitrobenzol löste man in 100 ccm Aceton, bewegte diese Lösung durch ein Rührwerk und liess 266 ccm 5-procentiger Natronlauge (entsprechend 2 Mol. Natronhydrat auf 1 Mol. Dinitrobenzol) langsam zutropfen. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei stark (bis

auf 62°) und färbt sich zunächst violettblau, dann rothbraun und schliesslich dunkelbraun. Man setzt das Rühren so lange fort, bis die Mischung wieder erkaltet ist, und destillirt mit Wasserdampf, bis das Destillat nur noch schwach getrübt ist. Aus dem angesäuerten und eingeeengten Destillat erhält man eine kleine Menge *m*-Nitranilin (Schmp. 113—114°). Die alkalische Lösung wird nach dem Abfiltriren unlöslicher Nebenproducte mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag mehrmals mit Wasser ausgekocht. Die so gewonnene Säure stellt nach dem Trocknen ein braunes Pulver dar, das auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war und daher direct analysirt wurde.

0.2323 g Sbst.: 0.52016 g CO₂, 0.007768 g H₂O. — 0.19718 g Sbst.: 0.44275 g CO₂, 0.006672 g H₂O. — 0.21324 g Sbst.: 27.2 ccm N (16.7°, 743 mm).

Gef. C 61.07, 61.24, H 3.79, 3.74, N 14.40.

Aus diesen Zahlen berechnet sich als einfachste empirische Formel: C₂₀H₁₄N₄O₅.

Ber. C 61.49, H 3.62, N 14.39.

Eine solche Verbindung könnte wiederum nur unter Aufspaltung eines Theils der Acetonmolekeln entstanden sein.

Gelinder lässt sich der Verlauf der Reaction gestalten, wenn man an Stelle der wässrigen Natronlauge wieder eine Natriumäthylatlösung verwendet. Die geringe Temperaturerhöhung lässt sich hier leicht durch Eis- oder Wasser-Kühlung vermeiden. Quantitativ durchgeführte Versuche zeigten, dass die Reaction in der Weise verläuft, dass gleiche Moleküle Aceton und Dinitrobenzol unter der Wirkung von 2 Molekülen Natriumäthylat und unter Ausscheidung von 2 Molekülen Wasser zusammentreten:



Die so entstehende Verbindung — wiederum eine braungefärbte Säure — besitzt jedoch, wie die Analyse ihres Baryumsalzes ergab, ein viel höheres Molekulargewicht, als in obiger Gleichung angenommen; sie hat wahrscheinlich die Formel (C₉H₆N₂O₅)₅. Sie ist wie die schwer lösliche Säure aus Nitrobenzol amorph, zersetzt sich bei höherer Temperatur und lässt sich nicht umkrystallisiren. Zu ihrer Darstellung wurde folgendermaassen verfahren:

21 g Dinitrobenzol löste man in 650 ccm absolutem Alkohol, versetzte die fast erkaltete Lösung mit einer Lösung von 5.75 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol und gab zu der mit Eis gekühlten Mischung 7.25 g Aceton auf ein Mal hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich im ersten Moment des Zusatzes tiefblau, wird dann rasch violett, roth und schliesslich tiefbraun.

Man lässt zweckmässig über Nacht stehen, verdünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser, wobei ein vorher ausgeschiedenes Natriumsalz in Lösung geht, filtrirt von geringen Verunreinigungen ab, fällt das Product mit Salzsäure, colirt die sehr voluminöse, tiefbraune Säure, löst sie nochmals in sehr verdünnter Natronlauge, fällt wieder — diesmal in der Siedehitze — und wäscht mit heissem Wasser aus, bis im Filtrat kein Kochsalz mehr nachzuweisen ist. Die Ausbeute betrug 17 g, statt der berechneten 23.75 g.

0.22306 g Sbst.: 0.46644 g CO₂, 0.06724 g H₂O. — 0.19264 g Sbst.
25.1 ccm N (16.5°, 743.5 mm).

C₉H₆N₂O₃. Ber. C 56.80, H 3.19, N 14.77.
Gef. » 57.03, » 3.38, » 14.80.

Das Baryumsalz wurde in der Weise hergestellt, dass eine Lösung der Säure in sehr verdünnter Natronlauge mit stark verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, von einem etwa entstandenen geringen Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit Baryumchlorid gefällt wurde. Das dunkelbraune Baryumsalz wird abfiltrirt und mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Baryumreaction im Filtrat ausgewaschen.

0.41396 g Sbst.: 0.04518 g BaSO₄.

(C₄₅H₂₀N₁₀O₁₅)₂Ba. Ber. Ba 6.74. Gef. Ba 6.42.

Ganz ähnliche Producte wie das Dinitrobenzol liefern auch die Dinitronaphtaline (1.5) und (1.8), nur sind die entstehenden Säuren noch tiefer braun gefärbt und zeigen die Neigung, beim Trocknen zum Theil alkaliumlöslich zu werden.

Auch das 2.4-Dinitrophenol wurde der Einwirkung von Natriumäthylat und Aceton ausgesetzt. Setzt man Natriumäthylatlösung zu einer alkoholischen Lösung des Dinitrophenols, so entsteht sehr bald eine Krystallisation des in Alkohol schwer löslichen, gelben Dinitrophenolnatriums; hat man aber der Dinitrophenollösung vor dem Zusatz des Aethylats Aceton zugefügt, so bleibt die Krystallisation zunächst aus. Die Mischung färbt sich roth und scheidet bei genügender Concentration ein ziegelrothes, krystallinisches Natriumsalz ab. Setzt man zu der wässrigen Lösung dieses Salzes Essigsäure, so entsteht eine intensiv violette Lösung, welche jedoch sehr unbeständig ist und namentlich durch Mineralsäuren rasch unter Rückbildung von Dinitrophenol zerlegt wird. Die Unbeständigkeit dieses interessanten Productes verhinderte dessen nähere Untersuchung.

Die weiteren Condensationsversuche am Dinitrobenzol, welche mit Acetophenon, Malonsäureester und Cyanessigester angestellt wurden, zeigten im allgemeinen dasselbe Bild, wie bei der Condensation mit

Aceton beschrieben wurde. Sie seien daher hier übergangen. Des Näheren will ich nur noch die Condensation zwischen

m-Dinitrobenzol und Benzyleyanid

beschreiben.

7.3 g Dinitrobenzol, gelöst in 200 ccm Alkohol, werden mit einer Lösung von 2 g Natrium in 40 ccm Alkohol versetzt und zu der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur 5 g Benzyleyanid zugefügt. Die Temperatur erhöht sich um einige Grade, und es tritt eine tiefviolette Färbung ein, die allmählich in Kirschroth übergeht. Man versetzt mit der berechneten Menge 10-procentiger Salzsäure (32 g), wodurch die Färbung nach Gelbroth umschlägt, und treibt den Alkohol sowie flüchtige Nebenproducte mit Wasserdampf ab. Es hinterbleibt ein dunkelrothes Oel, das beim Erkalten zu einer spröden, rothbraunen Masse erstarrt, die sich sehr leicht in Aceton, Eisessig und Chloroform, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Aether, schwer in Ligroin und Wasser löst. Sie konnte nicht krystallinisch erhalten werden und zeigt keinen constanten Schmelzpunkt, sondern sintert bei etwa 50° und zersetzt sich bei ca. 97°. Sie ist stark elektrisch; alkoholische Natronlauge nimmt sie mit intensiv violetter Farbe auf. Die Ausbeute an dieser Substanz betrug 9.3 g; ihre Analyse ergab die Formel $C_{28}H_{20}N_6O_7$, entsprechend einem Product, welches aus je zwei Molekülen Dinitrobenzol und Benzyleyanid unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden ist.



0.22248 g Sbst.: 0.49504 g CO_2 , 0.07884 g H_2O . — 0.26396 g Sbst.: 34.4 ccm N (15.6°, 745 mm).

$C_{28}H_{20}N_6O_7$. Ber. C 60.82, H 3.66, N 15.26.

Gef. » 60.68, » 3.96, » 14.83.

Da ich nicht in der Lage bin, die Arbeit weiter fortzusetzen, übergebe ich sie der Oeffentlichkeit in der Hoffnung, dass sie vielleicht einem der Herren Fachgenossen zu weiteren Untersuchungen über die darin beschriebenen Reactionen anregen könnte.

Hr. Dr. Unverzagt, der mich in thatkräftiger Weise bei den vorstehend beschriebenen Versuchen unterstützt hat, sage ich hierdurch meinen besten Dank.