

Gegensätze innerhalb der Molekel, so durch Einführung ausgesprochen polarer Elemente, wie Sauerstoff, Halogene, Metalle etc., giebt dem Gesagten eine ebenso starke Stütze, wie der in einigen besonders günstigen Fällen gelungene Nachweis einer noch eben messbaren Ionisation<sup>1)</sup>.

Breslau, November 1905.

### 717. Th. Zincke und W. Prenntzell:

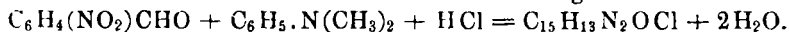
Ueber die Einwirkung von *o*-Nitro-benzaldehyd auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Salzsäure<sup>2)</sup>.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 9. December 1905.)

*o*-Nitro-benzaldehyd und Dimethylanilin reagieren bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure in sehr eigenartiger Weise auf einander; es entsteht kein Triphenylmethanderivat wie bei Anwendung von Chlorzink<sup>3)</sup>, sondern eine Verbindung von der Formel  $C_{15}H_{13}N_2OCl$ .

Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



Das Chlor ist in der Verbindung nicht als Anion enthalten; es ist fest gebunden und nicht leicht austauschbar, muss also im Kern stehen.

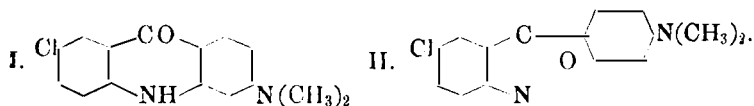
Der chlorhaltige Körper krystallisirt in schönen, gelben Nadeln, er besitzt schwach basische Eigenschaften und zeigt in verdünnter, alkoholischer oder ätherischer Lösung prachttvolle Fluorescenz. Was seine Constitution angeht, so kommen zunächst zwei Formeln in Be-

<sup>1)</sup> Zucker: Kullgren, Zeitschr. für physikal. Chem. 37, 613 [1901]; Formaldehyd: s. Euler, diese Berichte 38, 2551 [1905]; Auerbach, ibid, 2833; Alkohol: z. B. Zeitschr. für Elektrochem. 10, 186 [1904]; Malonester: ibid.: Oxoniumverbindungen: z. B. Sackur, diese Berichte 35, 1242 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Untersuchung ist schon vor langer Zeit ausgeführt worden, eine Mittheilung aber unterblieben, weil noch weitere Versuche angestellt werden sollten. Das ist jetzt geschehen; die Reaction tritt auch mit primären Arylaminen ein, die untersuchten Verbindungen sind chlorhaltig und enthalten noch die Amidogruppe, sind aber sonst wenig charakteristisch und haben noch nicht im reinen Zustand erhalten werden können. Sehr leicht condensirt sich *o*-Nitrobenzaldehyd mit Phenolen (K. Siebert, Dissert. Marburg 1903). Die entstehenden Verbindungen entsprechen den hier beschriebenen, sie sind ebenfalls als Anthranilderivate aufzufassen.

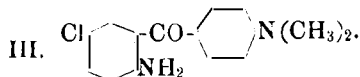
<sup>3)</sup> Diese Berichte 15, 682 [1882].

tracht; nach der einen ist er ein Acridonderivat (I), nach der anderen (II) leitet er sich vom Anthranil ab:

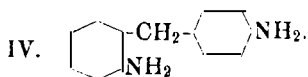


Mit beiden Formeln steht in gutem Einklang, dass sich die Verbindung in Diphenylmethan überführen lässt, während das Verhalten bei der Reduction sehr entschieden zu Gunsten der Formel II spricht.

Beim Behandeln mit Zinkstaub in salzsaurer oder essigsaurer Lösung werden zwei Atome Wasserstoff addirt, es entsteht eine Verbindung  $C_{15}H_{15}N_2OCl$ , welche ganz andere Eigenschaften besitzt, wie die ursprüngliche; sie ist eine stärkere Base, giebt eine Acetylverbindung und geht in saurer Lösung durch salpetrige Säure in ein Diazoniumsalz über. Hiernach muss die hydrirte Verbindung die Amidogruppe enthalten; ihre Constitution entspricht, wie sich aus dem weiteren Verhalten ergibt, der folgenden Formel (III):



Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff werden die beiden Methylgruppen, das Chloratom und das Sauerstoffatom durch Wasserstoff ersetzt, und man erhält eine Verbindung von der Formel  $C_{13}H_{14}N_2$ , identisch mit dem *o-p*-Diamido-diphenylmethan von Städell<sup>1)</sup>:



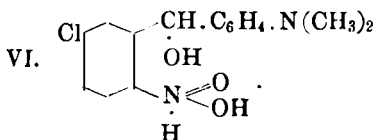
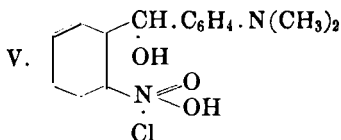
Mit Hilfe der Diazoverbindung resp. der Hydrazinsulfosäure lässt sie sich leicht in Diphenylmethan überführen.

Die Constitution der beiden Verbindungen  $C_{15}H_{15}N_2OCl$  und  $C_{13}H_{14}N_2$  erscheint uns nicht zweifelhaft; fraglich bleibt es aber noch, welche Formel dem Ausgangsmaterial zukommt, ob I oder II? Unserer Meinung nach ist die Formel I wenig wahrscheinlich; ein Acridonderivat würde sich nicht so leicht aufspalten lassen und in ein Benzophenonderivat übergeben, wie das hier der Fall ist. Mit der Formel II steht dagegen das Verhalten der Verbindung bei der Reduction in guter Uebereinstimmung; die Umwandlung in ein Derivat des *o*-Amido-benzophenons (III) durch reducirende Mittel ent-

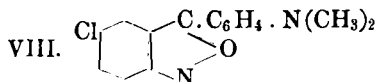
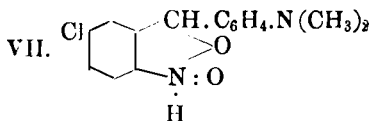
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 283, 162.

spricht der Ueberführung des Anthranils in *o*-Amidobenzaldehyd.

Was den Reactionsverlauf bei der Bildung des Körpers  $C_{15}H_{13}N_2OCl$  angeht, so nehmen wir an, dass zunächst Addition von Dimethylanilin und Salzsäure an den *o*-Nitrobenzaldehyd stattfindet (Formel V) und dann Umlagerung eintritt; das Chloratom wandert in den Kern und wird durch Wasserstoff ersetzt (Formel VI) — eine Umlagerung, welche mit dem bekannten Uebergang von Phenylnitrosaminen in Nitrosobenzolderivate verglichen werden kann.



Durch Austritt von 2 Mol. Wasser, den man sich so denken kann, wie es Formel VII und VIII andeuten, geht die Verbindung VI in das Anthranilderivat über:



Betheiligt sich aber der zweite Benzolring an dieser Abspaltung vom Wasser, so wird ein Acridonderivat (Formel I) entstehen können. Wie schon gesagt, halten wir die Bildung einer derartigen Verbindung nicht für wahrscheinlich.

Sehr glatt verläuft die Reaction übrigens nicht; bei Anwendung von käuflichem *o*-Nitrobenzaldehyd erhielten wir 30—35 pCt. der berechneten Ausbeute. Die Nebenproducte sind hauptsächlich harziger Natur; wir haben aber das Auftreten der Base  $C_{15}H_{13}N_2OCl$  (Formel III) in geringen und wechselnden Mengen constatiren können.

### Experimenteller Theil.

#### Darstellung der Verbindung $C_{15}H_{13}N_2OCl$ .

Man löst 20 g Dimethylanilin in 130 ccm concentrirter Salzsäure, sättigt die Lösung bei 0° mit Salzsäuregas, fügt 25 g *o*-Nitrobenzaldehyd zu und erhitzt die Mischung im geschlossenen Rohr 10 Stdn. lang auf 110—115°. Der Röhreninhalt bildet dann eine klare, rothbraune Lösung; man verdünnt mit Wasser, filtrirt von etwa ausgeschiedenem Harz ab, fällt mit Ammoniak aus und krystallisirt das abgeschiedene, meist etwas harzige Product aus heissem Alkohol unter

Zusatz von Thierkohle um. Aus 50 g *o*-Nitrobenzaldehyd erhält man auf diese Weise gegen 30 g der Verbindung.

Die gleichzeitig in geringer Menge entstehende hydrirte Base bleibt in der alkoholischen Mutterlauge gelöst; man verdampft den Alkohol, löst in wenig verdünnter, heisser Salzsäure und scheidet durch Zusatz von concentrirter Salzsäure die noch vorhandene Base  $C_{15}H_{13}N_2OCl$  als salzsaures Salz ab. Nach dem Absaugen wird fast zur Trockne verdampft, der Rückstand abgepresst, die Base durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure gereinigt.

Man kann auch von vornherein die Base  $C_{15}H_{13}N_2OCl$  als salzsaures Salz zur Abscheidung bringen: Die salzsaure Lösung wird nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt und eingedampft, bis beim Erkalten sich weisse Blättchen abscheiden; dann setzt man, wenn nöthig, noch etwas concentrirte Salzsäure zu, lässt einige Zeit in der Kälte stehen und saugt ab. Die Lauge enthält die zweite Base, welche wie oben angegeben abgeschieden wird.

Die Verbindung  $C_{15}H_{13}N_2OCl$  krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben Nadeln, aus Aceton bei langsamem Verdunsten der Lösung in dicken, röthlich gelben Nadeln vom Schmp. 162—163°. Bei höherer Temperatur tritt unter theilweiser Zersetzung Verflüchtigung ein. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, in Eisessig, Benzol Aceton, Aether leicht löslich, auch heisser Alkohol löst sie leicht, kalter viel weniger. Verdünnte alkoholische und ätherische Lösungen fluoresciren sehr stark, ähnlich wie Fluorescein, concentrirte sind gelb.

Gegen Natronlauge ist die Base sehr beständig, eine Abspaltung von Chlor findet nicht statt. Oxydirende Mittel, wie Chromsäure und Uebermangansäure, wirken energisch ein; mit Salpetersäure entstehen Nitroderivate.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0.2328 g Sbst.: 0.5650 g  $CO_2$ , 0.1032 g  $H_2O$ . — 0.2804 g Sbst.: 0.6794 g  $CO_2$  (nasse Verbrennung). — 0.2328 g Sbst.: 0.1202 g AgCl. — 0.2370 g Sbst.: 21 cem N (17°, 742 mm).

$C_{15}H_{13}N_2OCl$ . Ber. C 66.03, H 4.81, N 10.30, Cl 13.00.

Gef. » 66.20, 66.09, » 4.96, » 10.23, » 12.77.

Salze. Die Verbindung  $C_{15}H_{13}N_2OCl$  ist eine schwache Base, die Salze sind nur bei Gegenwart von viel Säure beständig, durch Wasser und durch Alkohol werden sie sofort zersetzt. Das Chlorhydrat bildet weisse Blättchen, das Nitrat und das Sulfat feine, weisse Nadeln.

Platindoppelsalz. Scheidet sich aus der heissen, salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid in feinen, gelblichen

Schüppchen aus. Es ist in Wasser fast unlöslich und zersetzt sich erst oberhalb 200°.

0.3592 g Sbst.: 0.0732 g Pt.

(C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>OCl)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 20.45. Gef. Pt 20.38.

Jodmethylat, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>OCl.CH<sub>3</sub>J. Die Base geht durch Aufnahme von einem Mol. Jodmethyl in eine quartäre Verbindung über, was mit der gegebenen Auffassung durchaus stimmt. Man erhitzt mit Jodmethyl und etwas Methylalkohol einige Stunden auf 100°, lässt abdunsten und krystallisirt aus heissem Wasser um.

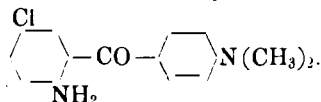
Das Jodmethylat bildet lange, glänzende Nadeln von schwach gelblicher Farbe; aus heissem Alkohol krystallisirt es in glänzenden Blättchen. In kaltem Wasser sowie in Alkohol, auch in heissem, ist es ziemlich schwer löslich, leichter löst es sich in heissem Wasser. Die alkoholische Lösung zeigt deutliche Fluorescenz. Der Schmelzpunkt liegt bei 184°; beim Schmelzen tritt Abspaltung von Jodmethyl ein. Verdünntes Alkali ist ohne Einwirkung.

0.2088 g Sbst.: 0.3596 g CO<sub>2</sub>, 0.0758 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>OClJ. Ber. C 46.32, H 3.89.

Gef. » 46.98, » 4.06.

2-Amido-5-chlor-10-dimethylamido-benzophenon,



Man löst die Verbindung C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>OCl in Eisessig, verdünnt mit wenig Wasser und erhitzt mit Zinkstaub, bis eine Probe mit Alkali einen rein weissen Niederschlag giebt. Dann wird filtrirt, mit überschüssigem Alkali versetzt und die ausgeschiedene Base nach dem Trocknen aus heissem Alkohol oder heisser, verdünnter Essigsäure umkrystallisirt.

Das Benzophenonderivat krystallisirt in feinen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 185°; es ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, weniger leicht in Alkohol und Aether.

0.2852 g Sbst.: 0.6848 g CO<sub>2</sub>, 0.1419 g H<sub>2</sub>O. — 0.2911 g Sbst.: 0.7019 g CO<sub>2</sub>, 0.1466 g H<sub>2</sub>O. — 0.2884 g Sbst.: 26.4 ccm N (13°, 738 mm). — 0.2450 g Sbst.: 0.1247 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>OCl. Ber. C 65.54, H 5.51, N 10.22, Cl 12.90.

Gef. » 65.77, 65.55, » 5.64, 5.55, » 10.61, » 12.59.

Das salzsaure Salz krystallisirt beim Abdunsten der schwach salzsauren Lösung in farblosen, glänzenden Tafeln; von Wasser und von Alkohol wird es zersetzt, in verdünnter Salzsäure ist es leicht

löslich. Mit Natriumnitrit entsteht in der salzsauren Lösung ein Diazosalz.

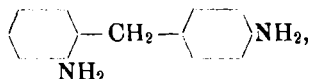
Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Gelbe, glänzende Nadelchen vom Schmp. 132°; in Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Wasser unlöslich. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht wieder die Amidoverbindung.

0.1875 g Subst.: 0.4438 g CO<sub>2</sub>, 0.0366 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OCl.(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O). Ber. C 64.43, H 5.41.

Gef. » 64.56, » 5.59.

### 2.10-Diamido-diphenylmethan,



entsteht bei der Reduction der Verbindungen C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>OCl und C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>OCl. Man erhitzt je 2 g der Basen mit je 0.7 g rothem Phosphor und 20 ccm Jodwasserstoff (1.7) 6 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 190—200°. Die Röhren enthalten sehr starken Druck und müssen vorsichtig geöffnet werden. Man verdampft einen Theil der Jodwasserstoffsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt und fällt die Amidoverbindung mit Ammoniak aus. Nach mehrstündigem Stehen wird sie abfiltrirt und zuerst aus sehr verdünntem Alkohol, dann aus Aether umkrystallisirt.

Die Verbindung bildet kleine, weisse Blättchen oder wasserhelle Tafeln (aus Aether). Der Schmelzpunkt liegt bei 88—89°. In Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich, in Wasser schwer löslich.

0.2120 g Subst.: 0.6134 g CO<sub>2</sub>, 0.1334 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 78.72, H 7.12.

Gef. » 78.93, » 7.30.

Das salzsaure Salz krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln; in Wasser ist es leicht, in Salzsäure schwer löslich.

0.2580 g Subst.: 22.6 ccm N (10°, 759 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>.2HCl. Ber. N 10.35. Gef. N 10.51.

Acetylverbindung. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Wir erhielten auf diese Weise zwei Modificationen; die eine bildet weisse, tafelförmige Krystalle vom Schmp. 208°, die andere krystallisirt in glänzenden, kleinen Nadelchen vom Schmp. 218°. Durch Schmelzen geht die erstere in diese über. Städel erwähnt nur die bei 218° schmelzende Form.

Ueberführung des Diamido-diphenylmethans in  
Diphenylmethan.

Die Umwandlung in den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff gelingt leicht mit Hilfe der Hydrazinsulfosäure. 2 g der Base wurden in 15 ccm Wasser und 5 ccm concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung wird auf 0° abgekühlt und dann mit 1.5 g Natriumnitrit, gelöst in 5 ccm Wasser, diazotirt. Die Flüssigkeit wurde dann in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 15 g Natriumsulfit in 40 ccm Wasser langsam eingetragen und die entstandene gelbe Lösung des diazosulfosauren Salzes sofort mit Zinkstaub und Essigsäure in der Wärme reducirt, vom Zinkstaub abfiltrirt und mit überschüssiger Natronlauge so lange am umgekehrten Kühler gekocht, als noch Stickstoffentwicklung stattfand. Durch Destillation im Dampfstrom lässt sich der abgeschiedene Kohlenwasserstoff leicht rein erhalten; er zeigte den Schmp. 25—26° und stimmte in allen Eigenschaften mit dem Diphenylmethan überein.

**718. W. Dieckmann und Ludwig Beck: Ueber Farbstoffe  
aus Furfurol.**

[Mitth. aus dem chemischen Labor. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. December 1905.)

In einem Vortrag »über Farbstoffe aus Furfurol« hat der Eine von uns in der Sitzung der Münchener chemischen Gesellschaft am 24. November 1905 über eine Arbeit berichtet, deren Ergebniss sich mit der Tags darauf in diesen Berichten erschienenen Mittheilung von Th. Zincke und G. Mühlhausen<sup>1)</sup> über den gleichen Gegenstand so sehr deckt, dass wir uns mit einer ganz kurzen Wiedergabe unserer Resultate begnügen möchten.

Im Anschluss an frühere Versuche über den Chlorglutaconaldehyd<sup>2)</sup> haben wir ebenso wie Th. Zincke und G. Mühlhausen den Nachweis erbracht, dass die bei der Einwirkung von Arylaminen und Arylaminsalzen auf Furfurol entstehenden, von Stenhouse<sup>3)</sup> entdeckten und von H. Schiff<sup>4)</sup> als Furyldiphenylmethanderivate angesprochenen Farbstoffe unter Aufspaltung des Furfuranringes ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 3824 [1905].

<sup>2)</sup> Th. Zincke, Ann. d. Chem. 339, 193. W. Dieckmann, diese Berichte 35, 3201 [1902]; 38, 1650 [1905].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 156, 199.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 201, 355; 239, 349.