

596. H. von Pechmann: Zur Spaltung der Isonitrosoverbindungen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. October.)

Vor Kurzem¹⁾ theilte ich mit, dass Isonitrosoverbindungen sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu Verbindungen vereinigen, welche als Imidosulfonsäuren, die noch additionell mit Bisulfit verbunden sind, aufgefasst werden können. Charakteristisch für diese Verbindungen ist ihre Zersetzung durch Säuren. Unter den Spaltungsproducten tritt ein Aldehyd oder Keton auf, indem an die Stelle der Nitrosogruppe in der ursprünglichen Verbindung ein Sauerstoffatom tritt.

In der Voraussetzung, dass bei der analogen Behandlung von Nitrosoverbindungen mit aromatischen Radicalen die Isolirung der daraus entstehenden Spaltungsproducte weniger Schwierigkeiten als in der Fettreihe bieten würde, wurden Versuche in dieser Richtung angestellt. Dieselben haben ergeben, dass wenigstens nach den bis heute vorliegenden Erfahrungen in der aromatischen Reihe nur Al-doxime, d. h. solche Isonitrosokörper, in welchen an dem mit der Nitrosogruppe verbundenen Kohlenstoff noch ein Wasserstoffatom sitzt, mit Sulfiten zu reagiren scheinen. Für die ersten Versuche wurde mit der gütigen Erlaubniss des Hrn. Dr. Claisen das Nitrosoacetophenon gewählt.

Benzoylformaldehyd.

Uebergiesst man Nitrosoacetophenon mit einer genügenden Menge starker Natriumbisulfitlösung, so geht es in der Kälte allmählig, beim Erwärmen schnell nahezu vollständig in Lösung. Versetzt man dann die eventuell filtrirte Flüssigkeit wie bei den früher beschriebenen Versuchen mit etwas Eisessig und viel Alkohol, so erstarrt sie zu einem Brei weisser Krystalle. Dieselben sind zweifellos die Bisulfitverbindung einer Imidosulfonsäure, welche nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NOH} + \text{NaHSO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NSO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$$

entstanden ist. Der Körper ist nicht analysirt, sondern sofort durch Kochen mit viel Schwefelsäure zersetzt worden, wobei er nach der Formel:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NSO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{COH} + \text{NH}_4\text{HSO}_4$$

zerfällt.

1 Theil der Bisulfitverbindung wird mit 10 Theilen 30procentiger Schwefelsäure einige Minuten oder so lange gekocht, bis die Flüssig-

¹⁾ Diese Berichte XX, 2539.

keit nach dem Erkalten zu einem Brei weisser Nadeln erstarrt. Letztere werden ohne Weiteres in Aether aufgenommen und aus dieser Lösung, nachdem sie kurze Zeit mit Chlorcalcium in Berührung war, durch freiwillige Verdunstung in farblosen Krystallkrusten wieder gewonnen. Ausbeute 60 pCt. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man glänzende, farblose Nadeln, welche das Hydrat des Benzoylformaldehydes, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH)_2$, darstellen.

| Berechnet für $C_8H_8O_3$ | | Gefunden | |
|---------------------------|------|----------|-----------|
| C | 63.2 | 62.8 | 62.9 pCt. |
| H | 5.3 | 5.3 | 5.3 „ |

Ein weniger reines Product entsteht, wenn die Auflösung des Nitrosokörpers in Bisulfit direct, ohne vorher das Sulfosalz zu isoliren, mit Säuren gekocht wird. Ganz verschieden verläuft die Spaltung, wenn man unter anderen, noch nicht genau festgestellten Bedingungen arbeitet.

Das Hydrat des Benzoylformaldehydes schmilzt bei 73° und erstarrt, einmal geschmolzen, äusserst langsam wieder. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt giebt es Wasser ab und bei höherer Temperatur (unter 125 mm Druck bei ca. 142°) destillirt der wasserfreie Aldehyd unzersetzt über. Beim Erkalten erstarrt er allmählig zu einer glasigen Masse. Da er noch nicht krystallisirt gewonnen wurde, steht seine Analyse noch aus.

Das Hydrat besitzt einen eigenthümlichen, stechenden Geruch, der namentlich beim Kochen mit Wasser bemerkbar wird. Es ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, am schwersten in kaltem Wasser und in Ligroin. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Leichtigkeit, nicht aber Fehling'sche Lösung. Fuchsin-schweflige Säure wird roth. Mit Schwefelsäure und gewöhnlichem Benzol entsteht eine braune, allmählig schmutziggviolet werdende Flüssigkeit.

Durch Alkalien wird der Aldehyd mit etwas gelblicher Farbe gelöst und dabei, wie vorauszusehen, in Mandelsäure verwandelt.

Charakteristisch ist sein Verhalten gegen Ammoniak. Versetzt man eine wässrige Lösung, die auch sehr verdünnt sein darf, mit einigen Tropfen Ammoniak, so scheiden sich früher oder später weisse, durch die ganze Flüssigkeit vertheilte Flocken ab, welche auf Zusatz einer Säure sich zusammenballen.

Phenyltoluchinoxalin. Dieser Körper mit allen von Hinsberg ¹⁾ angegebenen Eigenschaften bildet sich fast momentan beim Erwärmen einer wässrigen Aldehydlösung mit schwefelsaurem Toluyl-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 370.

diamin und Natriumacetat. Er bildet nach der Reinigung farblose Nadeln, die bei 135° schmelzen.

| | |
|----------------------------|-----------|
| Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$ | Gefunden |
| N 12.7 | 12.8 pCt. |

Die Untersuchung der Einwirkung von neutralen und sauren Sulfiten auf Nitrosoverbindungen wird fortgesetzt.

Hrn. Dr. M. Philip, der mich auf's eifrigste unterstützt hat, spreche ich meinen besten Dank aus.

597. Arthur Weinberg: Zur Kenntniss der α -Naphtalindisulfosäure.

(Eingegangen am 28. October.)

Obwohl von Bayer und Duisberg¹⁾ bereits im Allgemeinen die Ergebnisse mitgetheilt worden sind, welche ich bei einer Untersuchung über die α -Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz²⁾ erhalten habe³⁾, möchte ich doch die Angaben derselben in einzelnen Punkten berichtigen und ergänzen.

Die Stellung der Sulfogruppen in der α -Naphtalindisulfosäure war bis jetzt nicht ermittelt. Die folgenden Versuche haben gezeigt, dass beide Sulfogruppen in der β -Stellung stehen. Es gelang zunächst durch gelinde Einwirkung von Natronhydrat die Naphtalindisulfosäure in eine Naphtolmonosulfosäure zu verwandeln, welche sich als ein Derivat des β -Naphtols erwies, jedoch von den bis jetzt bekannten β -Naphtolsulfosäuren verschieden ist. Sie gab beim Erhitzen mit Ammoniak β -Naphthylaminsulfosäure, deren Diazoverbindung beim Kochen mit Alkohol β -Naphtalinmonosulfosäure lieferte. Nimmt man für die β -Naphtalindisulfosäure die Stellung $\beta_1\beta_3$ an, so ergibt sich für die α -Naphtalindisulfosäure die Constitutionsformel:

¹⁾ Diese Berichte XX, 1431 und 1432.

²⁾ Diese Berichte IX, 592.

³⁾ Patentanmeldungen von L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. C. 2091 und C. 2206 vom 20. September 1886. Französisches Patent No. 178978 veröffentlicht am 10. Februar 1887.