

chlorid ein tiefes Blau (»Tolylenblau«), welches beim Erhitzen der Flüssigkeit in Roth umschlägt (»Tolylenroth«).

4.  $\alpha$ -Naphtol ruft in der alkalischen Lösung beim Schütteln mit Luft, schneller beim Hinzufügen von Ferridcyankalium Blaufärbung hervor (»Indophenol«).

5. Eine wässrige Lösung von salzsaurem *p*-Amidodihydromethylketol färbt sich mit Eisenchlorid violetroth; auf Zusatz von concentrirter Salzsäure schlägt die Farbe in Smaragdgrün um.

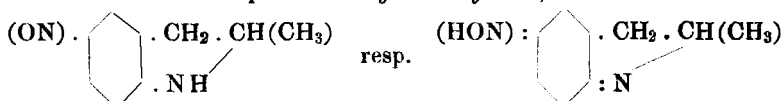
Alle diese Reactionen — insbesondere auch die unter 5. beschriebene merkwürdige Farbenerscheinung — zeigen in genau gleicher Weise das *p*-Amidotetrahydrochinolin<sup>1)</sup>.

### 350. Eug. Bamberger und H. Sternitzki: Weiteres über Dihydromethylketol<sup>2)</sup>.

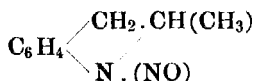
(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 30. Mai.)

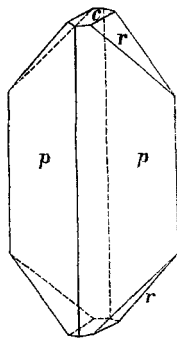
*p*-Nitrosodihydromethylketol,



Salpetrige Säure führt Dihydromethylketol in saurer Lösung in das schon von Jackson beschriebene Nitrosamin



über. Ueber die Krystallform dieser schönen Substanz hatte Herr Prof. Haushofer die Güte, uns Folgendes mitzutheilen:



System: rhombisch

$$a : b : c = 0.4673 : 1 : 1.5398$$

Kleine Prismen der Combination  $\infty P(110) = p$ ,

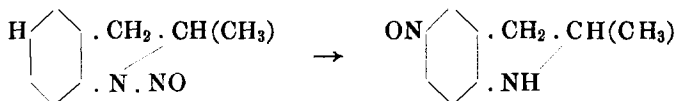
$$\check{P} \propto (011) = r, \quad 0P(001) = c.$$

	Gemessen	Berechnet
$p : p = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$129^\circ 55'$	—
$r : r = (011) : (0\bar{1}1) =$	$66^\circ 0'$	—
$p : r = (110) : (011) =$	$110^\circ 36'$	$110^\circ 48'$

<sup>1)</sup> Bamberger, Ann. d. Chem. 257, 25.

<sup>2)</sup> Vergl. die vorangehende Mittheilung von Bamberger und Zumbro.

Das Nitrosamin verhält sich gegenüber alkoholisch ätherischer Salzsäure vollkommen wie Nitrosotetrahydrochinolin: es lagert sich in das isomere Nitrosamin um und auch hier folgt dieser intramoleculare Atomaustausch den von O. Fischer und E. Hepp aufgefundenen Gesetzmässigkeiten, indem die Nitrosogruppe an die Stelle des paraständigen Wasserstoffatoms tritt:



Zur Erzielung eines reinen Products ist es zweckmässig, folgendermassen zu operiren:

Das Nitrosamin wird in 5 Th. trocknen Aethers gelöst und unter Kühlung mit der dreifachen Menge absolut alkoholischer Salzsäure versetzt; die hellgelbe Lösung färbt sich nach wenigen Augenblicken dunkelroth. Nach etwa einstündigem Stehen beginnen sich dunkelgefärbte, glänzende Krystallmassen abzuschneiden, was man möglichst durch Reiben mit dem Glasstab und durch Eiskühlung beschleunigt. Die rasch abgesaugten Krystalle werden mit Aetheralkohol gewaschen, in wenig warmem Alkohol gelöst und mit absolutem Aether bis zur eben erscheinenden Trübung versetzt. Das salzsaure *p*-Nitrosodihydro-methylketol scheidet sich alsdann sehr bald in kleinen glänzenden, gelbbraunen Krystallen ab.

Schnell erhitzt, färben sie sich gegen 160° dunkel und schmelzen bei 168° unter Verpuffung; bei langsamer Temperatursteigerung liegt der Schmelzpunkt bis zu 3° niedriger.

In unreinem Zustand ist die Substanz ziemlich unbeständig; bei längerer Einwirkung der Salzsäure zersetzt sie sich unter Bildung schwarzer humusartiger Producte. Es ist jedenfalls rathsam, bei der Darstellung rasch zu verfahren und reines Nitrosamin zu verwenden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ , HCl:

Procente: Cl 17.88.

Gef. » » 17.61.

Die concentrirte wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Ammoniak, Natronlauge oder Soda dunkelroth, ohne dass sich die Base abscheidet. Aether nimmt letztere mit smaragdgrüner Farbe auf und hinterlässt sie in Form gelber, rundlicher, aus kleinen Nadelchen bestehender Drusen vom Schmelzpunkt 103—105°.

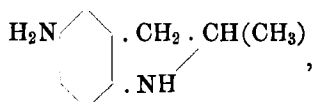
Sie ist in Wasser leicht — mit gelber Farbe — löslich; auch Alkohol und Aether nehmen sie gut auf, etwas weniger leicht Benzol; die Farbe dieser Lösungen ist rein grün.

Als die ätherische Lösung über Aetzkali getrocknet wurde, trat Entfärbung ein, indem sich das Kali mit einem lebhaft orangegelben, sehr hygroskopischen Pulver bedeckte, welches von Wasser und Alkohol

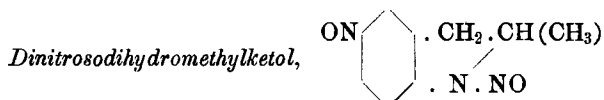
spielend leicht, garnicht dagegen von Aether und Benzol aufgenommen wurde und — wie leicht festzustellen war — das Kaliumsalz der Nitrosobase darstellte.

Nach dem Einleiten von Kohlensäure in die wässrige Lösung desselben nahm Aether die Base wieder mit der charakteristisch grünen Farbe auf.

Trägt man die wässrige Lösung des salzsauren *p*-Nitrosodihydromethylketols in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure ein, so entfärbt sich die Flüssigkeit sehr rasch und enthält nun *p*-Amidodihydromethylketol



welches durch Uebersättigen mit Natronlauge, Ausäthern u. s. w. leicht in reinem Zustand isolirt werden kann. Es erwies sich in jeder Beziehung identisch mit der von Bamberger und Zumbro<sup>1)</sup> durch Reduction der Hydromethylketolazofarbstoffe erhaltenen Base.



Versetzt man die wässrige Lösung des zuvor beschriebenen Chlorhydrats mit Natriumnitrit, so färbt sie sich sofort dunkelroth, trübt sich nach kurzem Stehen und scheidet bald metallglänzende, grüngelbe Blättchen ab.

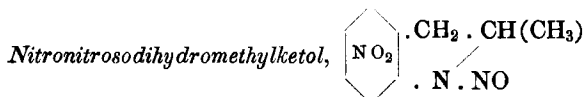
Durch Krystallisation aus kochendem Ligroin, worin sie erheblich löslicher sind als in kaltem, nehmen sie die Form feiner, dendritisch verzweigter, moosgrüner Nadeln vom Schmelzpunkt 105—106° an; aus Alkohol erhält man dünne, gelbgrüne Blättchen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ .

Procente: N 21.98.

Gef. » » 21.92.

Die Substanz — sehr leicht in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Aether, und beträchtlich in heissem Wasser löslich — zeigt die Liebermann'sche Reaction.



Da das Nitrosamin des Tetrahydrochinolins nach den Beobachtungen von Hofmann und Königs<sup>2)</sup> überraschend leicht eine Nitrogruppe aufnimmt, so prüften wir daraufhin auch das Nitrosamin des

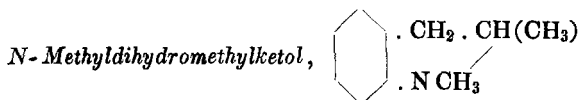
<sup>1)</sup> Siehe die vorangehende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 727.

Hydroketols und fanden in der That, dass es sich genau ebenso verhält. Schüttelt man die fein gepulverte Substanz mit ganz verdünnter Salpetersäure (1 Th. Säure spec. Gew. 1.4 und 2 Th. Wasser), so erweicht sie, um sich alsbald in goldgelbe, flimmernde Blättchen zu verwandeln, welche nach der Krystallisation aus wenig heissem Alkohol messinggelbe, glänzende Blättchen vom constanten Schmelzpunkt  $133.5^{\circ}$  darstellen. Sie sind sehr leicht in Benzol und Chloroform, leicht in heissem Alkohol und kochendem Aether, sehr schwer in heissem Wasser und Ligroin löslich. Die Nitrosoreaction zeigen sie nicht.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9N_3O_3$ .

Procente: N 20.28,  
Gef. » » 20.33.



Lässt man unter sorgfältiger Kühlung überschüssiges Jodmethyl (1.5 Mol.) zu Hydromethylketol langsam hinzutropfen, so geräth die Flüssigkeit sehr bald ins Sieden und erstarrt zu einem röthlich gefärbten Krystallbrei. Nachdem zur Vervollständigung der Reaction noch kurze Zeit am Rückflusskühler erwärmt ist, wird das überschüssige Jodmethyl weggekocht und der Rückstand in Wasser gelöst. Man setzt alsdann Natronlauge hinzu — bei hinreichender Menge wird dadurch das quaternäre Jodmethylat (s. unten) ausgefällt — und äthert aus. Der Aether nimmt methylirtes und unverändertes Hydroketol auf, während das Jodmethylat in der alkalischen Flüssigkeit theils gelöst, theils suspendirt zurückbleibt.

Die Trennung der secundären und tertiären Base, welche der abdestillirende Aether als Oele hinterlässt, kann leicht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bewerkstelligt werden. Die Trennung des acetylirten und des methylirten Dihydromethylketols geschieht durch verdünnte Schwefelsäure. Ersteres — in weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $55-56^{\circ}$  krystallisirend — ist schon von Jackson beschrieben worden, letzteres — durch Dampfdestillation gereinigt — stellt ein farbloses, an der Luft sich schwach gelblich färbendes, unangenehm basisch riechendes Oel dar, welches bei  $222-225^{\circ}$  (722 mm Druck) bitter und brennend schmeckt und in jeder Beziehung dem Kairolin (*N*-Methyltetrahydrochinolin) täuschend ähnlich ist. Wie dieses löst es sich in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in warmem und wie dieses zeigt es folgendes Verhalten: <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. Königs und Feer, diese Berichte 18, 2388.

1) Die schwefelsaure Lösung färbt sich mit Bichromat intensiv orangeroth; ebenso mit Eisenchlorid — in der Kälte jedoch mit letzterem erst nach einigem Stehen.

2) Benzotrichlorid und Chlorzink erzeugen einen malachitgrün-ähnlichen Farbstoff.

3) Benzaldehyd und Chlorzink die zugehörige Leukobase, welche durch Chloranil sofort zum Farbstoff oxydirt wird.

4) Versetzt man die wässrige salzsaure Lösung mit Nitrit, so färbt sie sich dunkel orangeroth; bei genügender Concentration fällt Ammoniak die *p*-Nitrosoverbindung als grünliche, in Aether mit hellgrüner Farbe lösliche Flocken; die Reaction ist ebenso empfindlich wie beim Kairolin <sup>1)</sup>.

Die Verbrennung der tertiären Base führte zu folgenden Zahlen:

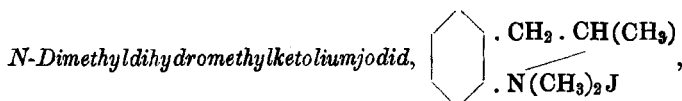
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}N$

Procente: C 81.63, H 8.83, N 9.52.

Gef. » » 81.16, » 8.70, » 9.60.

Trocknes Salzsäuregas scheidet aus der gekühlten ätherischen Lösung der Base das Chlorhydrat als öligen, sehr bald zu weissen, seideglänzenden, hygroskopischen Nadeln erstarrenden Niederschlag ab.

Mit Aether verdünntes Jodmethyl verwandelt die Base rasch in das



welches aus erkaltendem Wasser in prächtigen, glashellen Prismen vom Schmelzpunkt  $211^{\circ}$  krystallisirt und auch bei der directen Methylierung des Dihydromethylketols (s. oben) in reichlicher Menge entsteht. [Es löst sich in kaltem Wasser sehr viel weniger wie in heissem und kann daher bequem umkrystallisirt werden. Natronlauge »salzt« es aus. Es schmeckt ungemein bitter.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{16}NJ$ .

Procente: C 45.67, H 5.53, N 4.84, J 43.94.

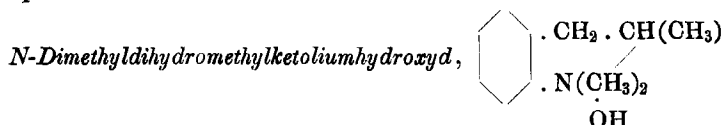
Gef. » » 45.34, 45.44, » 5.81, 5.65 » 5.07, » 43.80.

Das Jodmethylat bildet nach freundlicher Mittheilung von Herrn Prof. Haushofer kleine Prismen, an welchen ein Prismenwinkel von circa  $76-77^{\circ}$  gemessen wurde. Eine Schiefendfläche bildet mit einer Prismenfläche den Winkel von  $126^{\circ}$ .

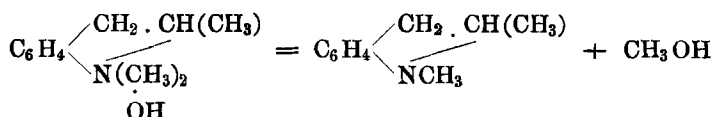
<sup>1)</sup> Um die Nitrosobase zu isoliren, versetzt man die essigsäure Lösung des methyilirten Dihydromethylketols unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Nitrit; wenn man alsdann mit Soda neutralisirt, ansäthert und den Aether verdunstet, so hinterbleibt die Nitrosobase als dunkelgrünes Oel, welches sich aus seiner Ligroinlösung nach längerem Stehen in gelbgrünen Blättchen abscheidet. Vgl. übrigens Wenzing, Ann. d. Chem. 239, 247.

Das quaternäre Salz ist — ebenso wie die tertiäre Base — giftig.

Schüttelt man eine wässrige Lösung des Jodmethylats mit etwas mehr als der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds, so resultirt eine stark alkalische Lösung, welche nach dem Eindampfen das



in Form langer glänzender Nadeln zurücklässt. Dieselben spalten sich schon bei 100° theilweise in Methylalkohol und methylirtes Dihydromethylketol



aus diesem Grunde findet man die Krystalle der Ammoniumhydroxyds mit Oeltröpfchen der tertiären Base durchsetzt.

Um die Producte der erwähnten Spaltung, welche in gleichem Sinne wie diejenige des Kairolinmethylhydroxyds<sup>1)</sup> — nur noch etwas leichter — verläuft, sicher nachzuweisen, wurden die Krystalle der quaternären Base im Oelbad auf 150° erhitzt. Dabei destillirt mit Wasser und Methylalkoholdämpfen das zuvor beschriebene N-Methyldihydromethylketol ab und kann durch Fractioniren leicht in reinem Zustand abgesondert werden. Wir haben es durch Siedepunktsbestimmung, Nitritreaction und in Form des prächtig krystallisirenden Nitroderivats (s. unten) identificirt.



Man löst die tertiäre Base in der zehnfachen Menge Vitriolöl, setzt unter guter Kühlung die berechnete Menge Salpeter — ebenfalls in zehnfacher concentrirter Schwefelsäure gelöst — hinzu und giesst die bald dunkelrothe Flüssigkeit auf Eis; neutralisirt man nun unter Vermeidung der Selbsterwärmung mit Soda, so fällt das Nitroderivat in rothen Flocken aus, welche aus wenig Alkohol umkrystallisirt prachtvoll dunkelrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 48—49° bilden.

Analyse Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Procente: C 61.22, H 6.12, N 14.28.

Gef. » » 60.88, » 6.28, » 14.53.

<sup>1)</sup> Königs und Feer, diese Berichte, 18, 2391.

Im Gegensatz zu dem entsprechenden Hydrochinolinderivat von Königs und Feer ist das Nitroproduct noch stark basisch, denn es löst sich auch in verdünnten Mineralsäuren und wird durch Alkalien wieder abgeschieden.

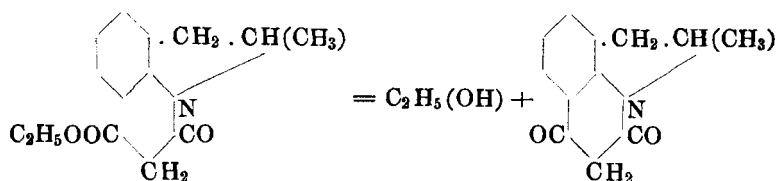
Tetrahydrochinolin vereinigt sich in seiner Eigenschaft als alicyclisch alkylirtes Anilin mit Acetessigäther und Malonsäureester, wie Arnold Reissert nachgewiesen hat, zu Carbostyrlderivaten, welche — da das Ausgangsmaterial, Hydrochinolin, bereits bicyclisch ist — aus drei Ringsystemen zusammengefügt sind. Reissert hat diese alicyclischen Carbostyrlabkömmlinge als »Juloline« bezeichnet.

Auch in unserem Falle verläuft die Condensation mit Acetessigäther bezüglich der Ausbeute weniger befriedigend wie diejenige mit Malonester; wir haben daher nur die letztere genauer untersucht<sup>1)</sup>).

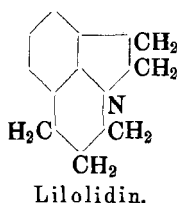
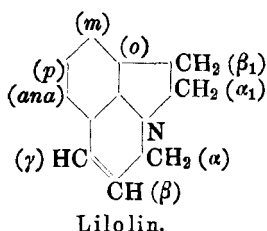
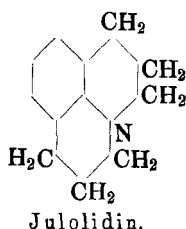
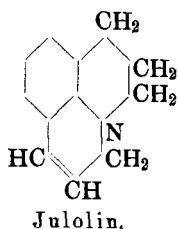
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ | \\ \cdot \text{NH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} = \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) + \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \end{array}$$

1) Ueber die nur flüchtig studirten Producte der Condensation von Dihydromethylketol mit Acetessigäther findet man in der Dissertation von Hermann Sternitzki (»Ueber Hydromethylketol, ein alicyclisch Homologes des Tetrahydrochinolins«, München 1892) einige Angaben.

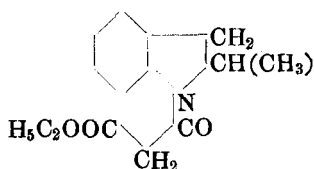
Dieses Zwischenproduct — in der Hydrochinolinreihe nach Reissert nicht fixirbar, hier dagegen leicht zu isoliren — geht durch blosse Temperatursteigerung oder besser durch Erhitzen mit Salzsäure — unter abermaligem Verlust eines Alkoholmoleküls — in das den »Julolinen« analoge tricyclische System über:



Die Nomenclatur dieser complicirten Ringmoleküle ist — wie dies auch Reissert bei seinen Substanzen empfunden hat — in rationeller Weise nicht mehr zu bewältigen; wir bezeichnen die Muttersubstanz derselben, welche Reissert's Julolin entspricht, als »Lilolin«:



*Dihydromethylketolyl-β-ketopropionsäureäthylester,*



Erhitzt man ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Dihydromethylketol und Malonester vorsichtig auf erhitztem Sandbad etwa 7 Stunden lang bis zu eben beginnendem Sieden, so erstarrt der in Alkohol vollkommen lösliche Rückstand — nachdem Alkohol und



unangegriffener Ester durch einen Dampfstrom entfernt sind — grösstentheils zu einem schwach gelben Krystallbrei, welcher — mit wenig Aether gewaschen — gegen  $205^{\circ}$  schmilzt und das in der Ueberschrift bezeichnete Anilid enthält. Dasselbe ist durch Krystallisation aus Alkohol leicht in reinem Zustand zu isoliren.

Wird die Temperatur indess kurze Zeit auf  $240$ — $250^{\circ}$  gesteigert, so dass der Kolbeninhalt in energisches Aufsieden geräth, so erfolgt abermals eine an erneuter Dampfentwicklung erkennbare Reaction; die schon in der ersten Reactionsphase erfolgte Alkoholentbindung wiederholt sich und das Reactionsproduct — in Alkohol nur mehr theilweise löslich — enthält jetzt neben dem Anilid auch das Lilolidinderivat. Die Trennung gelingt leicht mittels Chloroform, in welchem das erstere leicht, das letztere garnicht löslich ist. Das von der Chloroformlösung Abfiltrirte schmolz nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Eisessig bei  $298^{\circ}$  und erwies sich identisch mit dem Product der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Anilid (s. unten).

Zur Darstellung des letzteren empfiehlt es sich natürlich, die Temperatur nicht bis zur zweiten Alkoholabspaltung zu steigern. Regulirt man sie so, dass der Gefässinhalt gerade eben im Sieden ist, so braucht man den nach Entfernung von überschüssigem Malonsäure-ester hinterbleibenden Rückstand bloß mit etwas Aether abzuspülen und aus mässig verdünntem warmem Eisessig einmal umzukrystallisiren, um das Anilid in langen, prismatisch entwickelten, glänzenden Nadeln vom constanten Schmelzpunkt  $209^{\circ}$  zu erhalten.

Das Anilid ist sehr leicht in Chloroform und Benzol, leicht in Eisessig und concentrirten Säuren, schwer in kochendem Alkohol und garnicht in Aether, Wasser und verdünnten Säuren löslich. Die Substanz konnte nicht durch wiederholtes Umkrystallisiren, wohl aber durch Auflösen in Soda und Wiederausfällen mit Schwefelsäure völlig farblos und aschefrei erhalten werden.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{17}NO_3$ .

Procente: C 68.01, H 6.80, N 5.60.

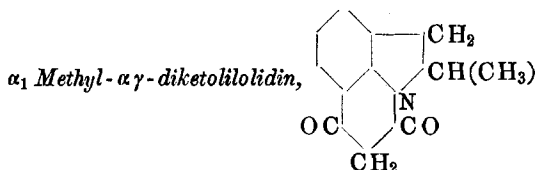
Gef. » » 67.66, » 6.65, » 5.50.

Die alkoholische Lösung des Anilids färbt sich mit Eisenchlorid — ein Zeichen der Atomgruppierung  $CH_2 \cdot CO \cdot CH_2$  — intensiv rothbraun. In seiner Eigenschaft als Acetessigätherderivat löst es sich in Alkalien (und bemerkenswerther Weise sogar in Alkalicarbonaten) leicht auf und wird durch Säuren unverändert wieder abgeschieden.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes giebt mit vielen Metallsalzen schwer oder garnicht lösliche Fällungen.

Das Baryumsalz — ein weisser, flockiger Niederschlag — löst sich in viel heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, durchsichtigen Krystallen.

Das Kupfersalz — eine voluminöse, hellgrüne Fällung — stellt nach dem Trocknen ein lebhaft grünes, amorphes Pulver dar.



Zum Zweck der Ringschliessung wird das Anilid 4 Stunden mit concentrirter Salzsäure auf 150—160° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht — mit grün gesäumter Flamme brennend — Chloräthyl. Die saure Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt und von dem sich auscheidenden, gelbbraun gefärbten Methyl-diketolilolidin abfiltrirt. Nachdem das letztere zur Entfernung etwa unveränderten Anilids mit siedendem Chloroform extrahirt ist, wird es aus heissem Eisessig umkrySTALLISIRT.

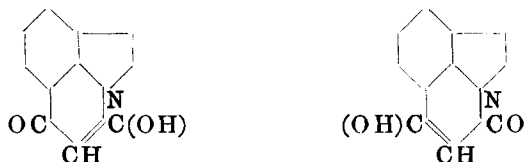
Es bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 298°, welche in der Mehrzahl der üblichen Solventien kaum löslich sind; löslich sind sie in Eisessig, concentrirten Mineralsäuren und — als phenolartiger Körper — auch in Alkalien und sogar Carbonaten.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}NO_2$ .

Procente: C 71.64, H 5.47, N 6.94.

Gef. » » 71.54, » 5.83, » 7.20.

Diketolilolidin dürfte als tautomere Substanz zu betrachten sein, so dass neben der in der Ueberschrift benutzten Formel auch die folgenden:



zu berücksichtigen sind.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes giebt mit den meisten Metalllösungen unlösliche Niederschläge. Zur Darstellung des Kupfersalzes wurde die Substanz in einer zur Lösung unzureichenden Menge Natronlauge aufgenommen und in der Hitze mit Kupfervitriol versetzt. Das als hellgrün gefärbter Niederschlag ausfallende Salz stellt — auf Thon getrocknet — ein amorphes, apfelgrünes Pulver dar.

Analyse: Ber. für  $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Cu$ .

Procente: Cu 13.63.

Gef. » » 13.82.

Das Chlorhydrat scheidet sich aus seiner Lösung in concentrirter Salzsäure in langen, zarten, farblosen Nadeln ab. An der Luft liegend,

zerfallen sie unter Salzsäureverlust in ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt  $298^{\circ}$ : die freie Base.

Mit alkalischen Diazolösungen werden schwach rothgefärbte Combinationsproducte erhalten — eine Eigenschaft, welche dem Anilid abgeht.

Gegenüber der salpetrigen Säure verhält sich Methyl diketolilolidin genau wie das analoge Julolderivat. Setzt man Natriumnitrit zur eisessigsäuren Lösung, so färbt sich dieselbe dunkel orangeroth. Beim Uebersättigen mit Alkali schlägt die Farbe in Smaragdgrün um und es scheiden sich schöne, blaugrüne Flocken ab. (Leicht löslich in Säuren und durch Alkalien wieder fällbar.) Säuert man das Filtrat des Farbstoffs schwach an, so nimmt Aether die Nitrosoverbindung mit dunkelgelber Farbe auf. Nach dem Wegdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt sie als rothbraunes Oel, welches, in wenig heissem Wasser gelöst, durch Abkühlung in Form kleiner, rother kugelliger Aggregate vom Schmelzpunkt  $151-152^{\circ}$  erhalten wird.

Die Substanz ist in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform — ebenso auch in verdünnten Säuren — leicht, schwer in Wasser und sehr schwer in Ligroin löslich. Kohlensaures oder kaustisches Alkali nimmt sie mit smaragdgrüner Farbe auf.

Wir haben dieses Nitrosoderivat nicht näher untersucht, nicht einmal analysirt, da es uns nur darauf ankam, festzustellen, dass seine Entstehungsbedingungen und sein Verhalten genau den Angaben Reissert's über das Ketoxylulin<sup>1)</sup> entsprechen.

Dieselben eigenthümlichen Farbenercheinungen bezüglich seines Nitrosoderivats zeigt auch das  $\gamma$ -Oxymethylpseudocarbostyryl<sup>2)</sup>,



eine Thatsache, welche wieder die Analogie zwischen diesem bicyclischen Chinolinderivat und dem tricyclischen Diketolilolidin resp. Ketoxylulin illustriert.

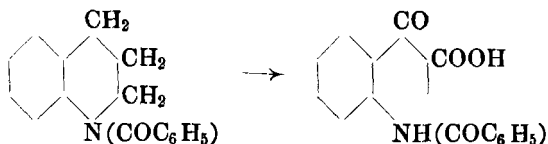
### Die Oxydation des Dihydromethylketols

statt mit der freien Base mit ihrem Benzoylderivat ausgeführt, verläuft in etwas anderer Weise als diejenige des Tetrahydrochinolins — eine insofern nicht unerwartete Beobachtung, als ja auch Tetrahydrochinaldin und sein Homologes nicht in gleicher Richtung aufgespalten werden.

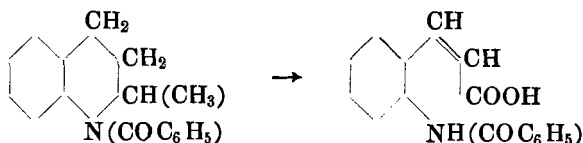
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1200.

<sup>2)</sup> Friedländer und Müller, diese Berichte 20, 2014.

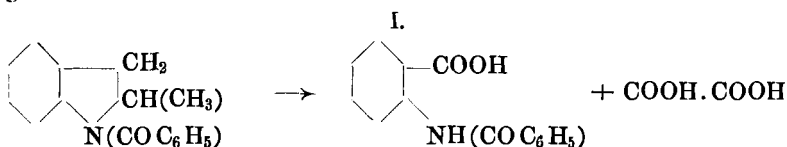
Benzoyltetrahydrochinolin ist von Schotten<sup>1)</sup> mittels Permanganat zu Benzoylisatinsäure oxydirt worden:



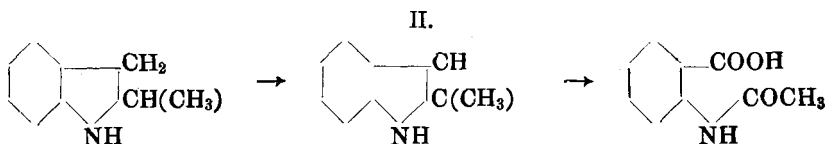
Benzoyltetrahydrochinaldin<sup>2)</sup> verwandelt sich unter ähnlichen Bedingungen in Benzoyl-*o*-amidozimmtsäure:



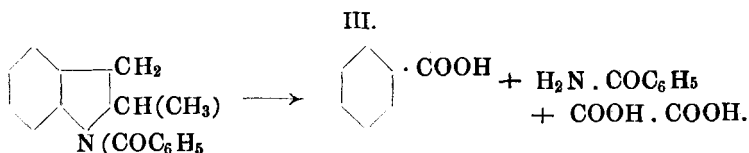
und Benzoyldihydromethylketol endlich sahen wir — in überwiegendem Maasse wenigstens — in Benzoylanthranilsäure und Oxalsäure übergehen:



Gleichzeitig entsteht in reichlichem Maasse Benzoësäure und geringe Mengen von Benzamid, Methylketol und Acetylanthranilsäure. Die Bildung dieser Nebenproducte ist wohl darauf zurückzuführen, dass das benzoylirte Hydromethylketol theilweise verseift wird und das Verseifungsproduct — die secundäre Base — dann zu Methylketol oxydirt wird. Dies aber verfällt grösstentheils bei weiterer Oxydation zu Acetanthranilsäure:



Die beträchtliche Bildung von Benzoësäure (und Benzamid) deutet auf eine dritte in folgender Richtung verlaufende Spaltung:

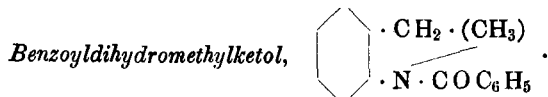


<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 772.

<sup>2)</sup> Walter, diese Berichte 25, 1261.

Folgende Zahlen geben ein ungefähres Bild von den Mengenverhältnissen, in welchen diese Oxydationsproducte auftreten:

Benzoylanthraniisäure . . . . .	56 pCt.
Benzoësäure . . . . .	32 »
Acetylanthraniisäure . . . . .	1 »
Benzamid . . . . .	0.5 »
Methylketol . . . . .	geringe, nicht bestimmte Menge
Oxalsäure . . . . .	reichlich (nicht gewogen).



Hydromethylketol wurde in Eiswasser suspendirt und mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Aetzkali (10 procentige Lösung) und  $1\frac{1}{2}$  Mol. Benzoylchlorid alterirend geschüttelt. Sobald das Oel zu einer schwach gefärbten Krystallmasse erstarrt ist, unterbricht man die Operation und lässt bis zum Verschwinden des stechenden Geruchs stehen. Ein grösserer Ueberschuss des Säurechlorids ist zu vermeiden, weil sonst das bereits erhärtete Reactionsproduct wieder erweicht und sich intensiv rothviolet färbt. (Bildung von Triphenylmethanfarbstoffen?)

Durch Krystallisation aus wässrigem Alkohol wird die Substanz in prachtvoll glasglänzenden, massiven Prismen erhalten. Hr. Professor Haushofer hatte die Güte, uns Folgendes über die Krystallform derselben mitzutheilen:

»Prismatische Krystalle von theils prismatischer, theils pyramidalen Entwicklung. Sie dürften — soweit die Messung zu solchem Urtheil berechtigt — dem rhombischen System angehören; die prismatischen Krystalle besitzen indessen einen monoklinen Habitus, ein Prisma von  $150^{\circ} 20'$ ; dazu ein scheinbares Klinodoma (Polkante  $131^{\circ} 45'$ ). Neigung der Domenfläche zur Prismenfläche (vorn) =  $101^{\circ} 28'.$ «

Benzoyldihydromethylketol schmilzt bei  $91.5^{\circ}$ , ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, weniger in Ligroin, schwer in heissem Wasser und wenig in kaltem löslich. Ausbeute 75 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}NO$ .

Procente: C 81.01, H 6.33, N 5.90.

Gef. » » 80.90, » 6.59, » 6.28.

### Die Oxydationsproducte.

54 g fein gepulvertes Benzoyldihydromethylketol wurden in Portionen von je 6 g in Wasser suspendirt und bei etwa  $80^{\circ}$  mit einer Lösung von je 14 g Kaliumpermanganat und 2 g Krystallsoda in der dreissigfachen Menge Wasser unter fortgesetztem Rühren allmählich

versetzt. Nach 12—16 stündiger Digestion — die Lösung war alsdann entfärbt — wurde der Braunstein heiss abfiltrirt und mit Wasser ausgekocht. Die gesammten Filtrate gaben nun beim Ausschütteln mit Aether ein Gemenge von unverändertem Benzoylhydromethylketol (etwa 20 g<sup>1)</sup>) und wenig Methylketol ab. Beim Umkrystallisiren des Aetherrückstands aus Alkohol schied sich das erstere in harten farblosen Prismen (Schmp. 91.5°) ab, während das Methylketol in der Mutterlauge verblieb und durch Destillation im Dampfstrom unschwer zu isoliren war. Es wurde dem Dampfdestillat durch Aether entzogen und durch Krystallisation aus kochendem Wasser in weissen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 56—57° erhalten, welche alle von Baeyer und Jackson angegebenen Eigenschaften des Methylketols (Geruch, Fichtenspahnreaction, Blaufärbung mit Bromwasser, Rothfärbung mit Eisessig und Nitrit etc.) zeigten.

Die alkalisch-wässrige Flüssigkeit, die nach der Entfernung des Benzoylhydroketols und des Methylketols hinterblieb, schied — kochend mit Salzsäure versetzt — das Hauptproduct der Oxydation in weissen krystallinischen Flocken ab. Heiss abfiltrirt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, erschienen sie in weissen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 177° — sehr schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, noch mehr in Aether.

Die Substanz besitzt alle Eigenschaften der Benzoylanthranilsäure. Der von uns gefundene Schmelzpunkt (177°) stimmt überein mit den Angaben von Döbner und v. Miller<sup>2)</sup> und von Tafel<sup>3)</sup>; Brückner<sup>4)</sup> beobachtete 182°, Friedländer und Wleugel<sup>5)</sup> 180—181°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}NO_3$ .

Procente: C 69.70, H 4.55, N 5.80.

Gef. » » 69.48, » 5.37, » 5.77.

Das Silbersalz — entsprechend den Angaben von Friedländer und Wleugel in weissen käsigen Flocken ausfallend — lieferte folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}NO_3Ag$ .

Procente: Ag 31.03.

Gef. » » 30.95.

Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° liess sich unsere Säure in Benzoësäure und Anthranilsäure zerlegen; erstere wurde dem Rohrinhalt durch Ausäthern entzogen (Schmp. 121°); letztere krystallisirte als Chlorhydrat aus der eingeeengten wässrigen Flüssigkeit in

<sup>1)</sup> Mit einbegriffen ist dabei die Substanzmenge, welche durch Extraction des getrockneten Braunsteins mit heissem Alkohol erhalten wurde; dieselbe wurde mit obigem Aetherrückstand gemeinsam weiter behandelt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 1196. <sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 1267.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 205, 310. <sup>5)</sup> Diese Berichte 16, 1229.

Form langer, seideglänzender Nadeln vom Schmp.  $193^{\circ}$ , deren wässrige Lösung auf Zusatz von Natriumacetat die freie Anthranilsäure in glänzenden Krystallflocken abschied; aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt, nahm dieselbe die Form breiter matter Nadeln vom Schmelzpunkt  $145^{\circ}$  an; bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

Analyse: Ber. für  $C_7H_7NO_2$ .

Procente: N 10.22.

Gef. » » 10.34.

Die wässrige Lösung der freien Amidosäure schied auf Zusatz von Kupferacetat den charakteristischen, blaugrünen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag des Kupfersalzes ab, welcher selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich ist.

Zum Ueberfluss haben wir eine mit der unseren in jeder Beziehung identische Säure synthetisch hergestellt, indem wir Anthranilsäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge behandelten; auch dieses Product zeigte den oben angegebenen Schmelzpunkt von  $177^{\circ}$ .

Das Filtrat der Benzoylanthranilsäure gab beim Ausschütteln mit Aether an diesen ein Gemenge von etwa 11 g Benzoëssäure und 1 g Acetylanthranilsäure ab, deren Trennung leicht durch Destillation im Dampfstrom gelang; erstere — im Destillat befindlich — wurde durch Ausäthern rein isolirt, letztere krystallisirte aus dem stark eingeeengten Rückstand beim Erkalten in farblosen, atlasglänzenden Blättchen, welche bei  $175^{\circ}$  schmolzen und auch im Uebrigen sämmtliche Eigenschaften der Acetylanthranilsäure<sup>1)</sup> zeigten.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9NO_3$ .

Procente: C 60.33, H 5.03, N 7.82.

Gef. » » 60.21, » 5.66, » 7.71.

Zur sicheren Identificirung haben wir einen Theil der Säure durch mehrstündiges Kochen mit Schwefelsäure (2 Th.  $H_2SO_4$  + 3 Th. Wasser) verseift. Das Reactionsproduct wurde mit Wasserdampf behandelt und die zurückbleibende Anthranilsäure in das Kupfersalz verwandelt. Die daraus mittels Schwefelwasserstoff regenerirte Säure schmolz bei  $145^{\circ}$  und zeigte alle oben angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7NO_2$ .

Procente: N 10.22.

Gef. » » 10.34.

Zum Nachweis der Essigsäure wurde das zuvor mit Natronlauge neutralisirte Dampfdestillat stark concentrirt und mit Silbernitrat versetzt; der sofort ausfallende Niederschlag löste sich in kochendem Wasser und krystallisirte daraus in den bekannten biegsamen Nadeln des essigsauren Silbers. Der Metallgehalt war der berechnete:

<sup>1)</sup> Vgl. Jackson, diese Berichte 14, 883.

Analyse: Ber. für  $C_2H_3AgO_2$ .

Procente: Ag 64.47.

Gef. » » 64.23.

Mit einer besonderen Portion haben wir überdies die Eisen- und Essigätherreaction angestellt.

Die wässrige Lösung, welche nach dem Ausäthern der Benzoësäure und der Acetylanthranilsäure hinterblieb, wurde genau neutralisirt und zur Trockniss eingedampft. Der Rückstand enthielt sehr reichliche Mengen von Oxalsäure (als Calciumsalz isolirt) und etwa  $\frac{1}{2}$  g Benzamid, welches durch Extraction mit Chloroform isolirt wurde. Es krystallisirte aus erkaltendem Wasser in durchsichtigen Täfelchen vom Schmelzpunkt 128, liess sich durch kochende Natronlauge in Benzoësäure und Ammoniak zerlegen und ergab den für Benzamid berechneten Stickstoffgehalt:

Analyse: Ber. für  $C_6H_5.CONH_2$ .

Procente: N 11.57.

Gef. » » 11.57.

#### A n h a n g.

Um nachzuweisen, dass bei der Umlagerung des Hydromethylketolnitrosamins mit alkoholischer Salzsäure das paraständige Wasserstoffatom betheiligte ist, versuchten wir das in der vorangehenden Mittheilung beschriebene *p*-Amidodihydromethylketol (aus dem Umlagerungsproduct des Nitrosamins durch Reduction entstehend, s. oben) synthetisch darzustellen. Zu dem Zweck führten wir *p*-Nitranilin in *p*-Nitrophenylhydrazin und dieses mittels Aceton in *p*-Nitrophenylhydrazonaceton über. Letzteres sollte unter der Einwirkung von Chlorzink (oder Salzsäure) in *p*-Nitromethylketol und dieses endlich durch Reduction in *p*-Amidodihydromethylketol übergehen. Leider gelang die Umwandlung des Hydrazons in das Indolderivat in diesem Falle nicht.

*p*-Nitrophenylhydrazin ist schon von Purgotti (diese Berichte 25, Ref. 119) beschrieben worden. Wir erhielten es — in Uebereinstimmung mit seinen Angaben — in Form seideglänzender, orangerothcr Nadeln<sup>1)</sup> vom Schmp. 157°.

#### *p*-Nitrophenylhydrazon-Aceton.

Uebergiesst man *p*-Nitrophenylhydrazin mit Aceton, so löst es sich unter Selbsterwärmung darin auf. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Acetons hinterbleibt ein gelbbrauner Rückstand, welcher aus wenig heissem Alkohol in langen, glänzenden, goldgelben Nadeln krystallisirt. Schmp. 148—148.5°.

<sup>1)</sup> Die Substanz zeigt ein interessantes Verhalten gegen Alkalien, auf welches ich gelegentlich zurückzukommen hoffe. Unter dem Einfluss derselben scheint eine intramoleculare Oxydation stattzufinden. B.



Das Hydrazon ist in den üblichen Solventien — namentlich in der Hitze — sehr leicht löslich; auch von kochendem Wasser wird es nicht unerheblich aufgenommen, um beim Erkalten in hellgelben, verfilzten Nadeln auszukrystallisiren.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}N_3N_2$ .

Procente: N 21.76.

Gef. » » 21.95.

Da beim Verschmelzen dieses Hydrazons mit (seinem fünffachen Gewicht) Chlorzink eine sehr heftige Reaction eintrat, bei welcher unter Blasenwerfen ein grosser Theil des Hydrazons und des Reactionsproductes dampfförmig entwich, so führten wir die Schmelze in einer Retorte mit vorgelegtem Kühler aus und verwendeten die 15—20fache Menge an Chlorzink.

Bringt man das so vorbereitete Gemenge in ein auf etwa  $185^{\circ}$  erhitztes Oelbad, so röthet sich der Retorteninhalt sehr bald und verwandelt sich unter Blasenbildung in eine schwarzbraune homogene Schmelze. Gleichzeitig entweicht ein im Hals und im Kühler krystallinisch erstarrendes Oel.

Leitet man nach etwa zweistündigem Erhitzen einen kräftigen Dampfstrom durch die Reaktionsmasse, so nimmt derselbe ein hellgelbes Oel mit sich, welches — in der Vorlage erstarrend — abfiltrirt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. Schöne farblose Nadeln vom Schmp.  $61-62^{\circ}$ .

Aus dem Filtrat lässt sich durch Aussalzen und Ausäthern noch etwas derselben Substanz gewinnen.

Analyse: Ber. Procente: C 45.76, H 4, N 9.07, 9.30.

Unempfindlich gegen Säuren und Alkalien unter gewöhnlichen Bedingungen. Ausser in Wasser — leicht löslich in den üblichen Solventien.

Das gesuchte Nitromethylketol liegt nicht vor. Der Natur dieser Substanz näher zu treten, war bei der minimalen Ausbeute nicht möglich. Aus 10 g Hydrazon wurden nur 0.5 g erhalten.

## 251. C. Willgerodt: Zur Kenntniss der Jodoso- und Jodoverbindungen.

(Eingegangen am 29. Mai.)

### 1. Jodosobenzol.

a) Umwandlung des Jodosobenzols in Jodobenzol. Kocht man in Wasser suspendirtes Jodosobenzol bei Abwesenheit von Luft, so verwandelt es sich schon binnen kurzer Zeit in Jodo- und Jodbenzol: der eine Theil des Jodosobenzols wird also oxydirt,