

### 336. P. Ehrlich und Georg Cohn: Die Einwirkung von Säurechloriden auf Nitrosodimethylanilin.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Die vor Kurzem in den Berichten publicirte Arbeit von Joh. Pinnow und G. Pistor<sup>1)</sup> veranlasst uns, einige Beobachtungen älteren Datums der Oeffentlichkeit zu übergeben. Wir fanden, dass Säurechloride, wie z. B. Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Benzolsulfochlorid, *m*-Nitrobenzolsulfochlorid, Chlorkohlenoxyd, Chlorkohlensäureäther u. a. leicht mit Nitrosodimethylanilin, Nitrosotetramethylmetaphenylendiamin und Nitrosodiäthylmetaamidophenol reagiren. Es empfiehlt sich, die Heftigkeit der Reaction dadurch zu mässigen, dass man die Componenten in benzolischer Lösung zusammenbringt. Arbeitet man mit Benzoylchlorid, so erhält man als einziges Reactionsproduct die neue Verbindung in fast quantitativer Ausbeute als schwach gelblich gefärbten Niederschlag, der gut mit Benzol ausgewaschen und schleunigst in den Vacuumexsiccator gebracht werden muss. Bei sorgfältiger Aufbewahrung hält sich die Substanz längere Zeit unverändert.

Der Körper ist in Wasser, Alkohol und Essigsäure leicht, in Benzol und Aether sehr schwer, in Ligroin nicht löslich. Er wird daher durch Aether aus der alkoholischen Lösung in weissen, leicht zersetzbaren Flocken ausgefällt. Die Verbindung schmilzt bei 91—92° — dem Schmelzpunkt des Nitrosodimethylanilins — unter stürmischer Zersetzung und giebt nicht die Liebermann'sche Reaction. Durch Zinkstaub entsteht schon in der Kälte Dimethylparaphenylendiamin. Quecksilber-Platin-Goldchlorid, sowie Pikrinsäure fallen mehr oder minder gelbgefärbte Doppelsalze aus. Die Analyse ergab:

Ber. für  $C_{15}H_{15}N_2O_2Cl$ .

Procente: C 61.96, H 5.16

Gef. » » 61.72, » 5.56.

Somit ist die Substanz durch Vereinigung gleicher Moleküle Nitrosodimethylanilin und Benzoylchlorid entstanden. Doch wird die Annahme, dass ein blosses Additionsproduct vorliegt, durch die Eigenschaften der Verbindung ausgeschlossen.

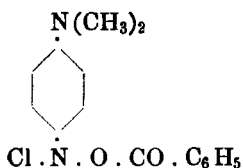
Was dem Körper grosses Interesse verleiht, ist seine eminente Fähigkeit, sich mit Basen und Phenolen zu Farbstoffen zu condensiren. Er übertrifft in dieser Richtung alle von uns untersuchten ähnlichen Verbindungen, insbesondere auch das Nitrosodimethylanilin und die als sehr reactionsfähig bekannten Chinonchlorimide beträchtlich. Während sich **salzsaures** Nitrosodimethylanilin nur allmählich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1313. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrosodimethylanilin.

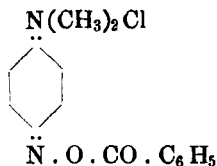
progressiv mit *m*-Toluylendiamin zu Toluylenblau verbindet, erfolgt mit unserem Körper die Farbbildung schon in der Kälte sofort und mit einem Schlage und zwar mit gleicher Energie in wässriger wie in alkoholischer Lösung. Der Versuch ist ein sehr elegantes Vorlesungsexperiment. Mischt man z. B. eine alkoholische Lösung von Toluylendiamin mit einer ebensolchen unserer Benzoylverbindung, so tritt momentan eine den Mengenverhältnissen entsprechende reine Blaufärbung auf, deren Intensität bei längerem Warten nicht zunimmt. In ähnlicher Weise erhält man auch mit einer Reihe geeigneter Amine (Dimethylanilin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin, Tetrahydro- $\alpha$ -naphtylamin etc.) und Phenole (Phenol, Resorcin, Orcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Dimethylenamidophenol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol, *o*-Oxychinolin etc.) die entsprechenden Indamine und Indophenole.

Was die Constitution der Verbindung anbelangt, so können hier nur zwei Formeln in Betracht kommen:

I.

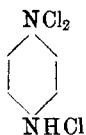


II.



Für Formel I, nach der die Substanz als Benzoyl ester des *p*-Dimethylamidobenzolchlorhydroxylamins erscheint, spricht die ausserordentliche Reactionsfähigkeit<sup>1)</sup>, während Formel II mehr den modernen Anschauungen über die Constitution der Nitrosoverbindungen entspricht. Mit letzterer Zusammensetzung steht ferner der Umstand, dass unser Körper einen ausgesprochen bitteren Geschmack hat, in besserer Uebereinstimmung.

<sup>1)</sup> Anmerkung. In dieser Beziehung möchten wir auf eine Verbindung aufmerksam machen, die zuerst von Krause, diese Berichte 12, 47, durch Behandlung von Chinondichloridiimid mit trockener Salzsäure dargestellt wurde. Im Gegensatz zu Krause, der den Körper als braunen, leicht zersetzlichen Niederschlag beschreibt, erhielten wir ihn als weissliches Pulver, das mit Aminen und Phenolen weit prompter als das Ausgangsmaterial reagirt. Der Substanz kann man nur die Formel



zuschreiben.