

Dieses Salz habe ich mit überschüssigem Silbernitrit behandelt. Nachdem alles Silber mit Salzsäure niedergeschlagen, die heisse Lösung filtrirt und abgedampft war, blieb eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche organische Säure, die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurde. Diese Säure zeigte den Schmp. 120° und gab bei weiterem Erhitzen Fumarsäure. Also war die inactive Asparaginsäure in inactive Aepfelsäure übergegangen. Diese Reaction bietet wieder die Möglichkeit, von der activen Aepfelsäure oder Fumarsäure ausgehend, die inactive Aepfelsäure zu bekommen. Nach Angaben Pasteur's über das Verhalten der Ammoniumsalze der Fumar- und Maleinsäure beim Erhitzen sollte dabei auch inactive Asparaginsäure entstehen, aber Beilstein¹⁾ zweifelt daran nicht ohne Grund.

Asparaginsäure ist nicht das einzige Product der Zersetzung des fumarsauren Hydroxylamins. Es bilden sich andere Producte, deren Untersuchung aber noch nicht zu Ende geführt ist. Was die rationelle Erklärung der Reaction betrifft, so wird sie sich wahrscheinlich nach Untersuchung aller Zersetzungsproducte ergeben. Vorläufig kann die Reaction durch folgende empirische Formel ausgedrückt werden:



Ammoniak entweicht nicht, sondern bleibt in Verbindung mit Asparaginsäure.

Odessa, $\frac{5.}{17.}$ Mai. Chem. Labor. der neuruss. Universität.

270. E. Börnstein: Ueber die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Nitrosodimethylanilin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Verfassers.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. April vom Verfasser.)

In der Absicht, auf diesem Wege zur Darstellung eines Sulfons zu gelangen, hatte ich vor ca. 5 Jahren *p*-Nitrosodimethylanilin und Benzolsulfochlorid in Benzollösung aufeinander einwirken lassen, diese Versuche aber damals abgebrochen, als sich das zunächst isolirbare Product der Reaction als eine schwefelfreie Base erwies. Als dann die einige Jahre später erschienene Arbeit von Ehrlich und Cohn²⁾, welche aus Nitrosodimethylanilin und Benzoylchlorid ein merkwürdiges Additionsproduct der beiden Körper erhielten, die Erinnerung an meine früheren Versuche wieder wachrief, machte ich Herrn Ehrlich von meinen abweichenden Ergebnissen bei der anscheinend analogen

¹⁾ Handbuch, 2. Aufl., S. 1100.

²⁾ Diese Berichte 26, 1756.

Reaction Mittheilung und habe mit seinem Einverständniss dieselbe neuerdings einem gründlichen Studium unterworfen. Dabei zeigte sich alsbald, dass das Nitrosodimethylanilin unter dem Einflusse des Benzolsulfochlorids ganz anderen Umwandlungen unterliegt, als durch das Benzoylchlorid und dabei eine ganze Anzahl verschiedener Verbindungen entsteht.

Bei der Ausführung der Versuche wurde 1 Gew.-Th. der freien Nitrosobase im 15—20fachen Gew. Benzol gelöst, welche Menge erforderlich ist, um die Base bei gewöhnlicher Temperatur in Auflösung zu erhalten, und $\frac{1}{2}$ Gew.-Th. Benzolsulfochlorid zugefügt. Dieses Verhältniss der angewandten Substanzmengen entspricht nicht dem Molekularverhältniss (150 : 176.5), doch ergab sich aus zahlreichen Versuchen, dass die Reaction zwischen diesen Mengen der Ingredienzien verläuft.

Lässt man das so bereitete Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beginnt nach kurzer Zeit ein schwärzlicher Absatz sich auszuschcheiden, der die Flüssigkeit nach einigen Stunden breig erfüllt. Nach ca. 12 Stunden ist die Reaction vollendet und die Farbe der über dem Brei stehenden und denselben durchtränkenden Flüssigkeit aus Grün in Gelbroth umgewandelt. Filtrirt man nun die Benzollösung von dem festen Reactionsproduct ab, so zeigt sich dieses als ein Gemisch von gelblichen Kryställchen mit schwarzen harzigen Massen und übertrifft an Gewicht gewöhnlich wesentlich die Menge des angewandten Nitrosodimethylanilins. Durch Extraction der festen Masse mit siedendem Benzol lassen sich die krystallisirten Bestandtheile leicht in Lösung bringen.

Diese beiden benzolischen Flüssigkeiten, das Filtrat und das Extract, enthalten im Wesentlichen dieselben Verbindungen, wenn auch in verschiedenen relativen Mengen und verschiedenem Reinheitsgrade; man kann sie daher vortheilhaft vereinigen und zusammen verarbeiten. Zu diesem letzteren Zwecke schüttelt man sie zunächst mit verd. Schwefelsäure (1 : 5), so lange dieselbe noch etwas daraus aufnimmt. Die hierbei in die saure Lösung übergehende Base bildet mit rother Farbe lösliche Salze, doch sind die ersten Ausschüttelungen, resp. bei getrennter Behandlung die Ausschüttelungen des benzolischen Filtrats meist von etwas unveränderter Nitrosobase gelbgrünlich gefärbt. Die saure Lösung fällt man heiss mit Soda, filtrirt und wäscht den bräunlich-gelben Niederschlag mit siedendem Wasser aus zur Entfernung des Nitrosodimethylanilins und eines Theiles einer ausserdem noch in kleiner Menge vorhandenen bräunlichen basischen Substanz, die mit rother Farbe in Säuren übergeht, im freien Zustande in Methylalkohol leicht löslich ist, aber wegen der kleinen Menge, in der sie sich bildet, und der schwierigen Reinigung nicht näher untersucht wurde.

Die rückständige Base bildet einen gelben flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen leicht in Chloroform löslich ist und durch Zusatz von Methylalkohol in feinen Kryställchen wieder ausgefällt wird. Durch mehrfache Wiederholung dieser Behandlung lässt sich die Base von dem erwähnten bräunlichen Nebenproduct, welches in der Lösung bleibt, vollständig trennen und bildet nun im reinen Zustande kleine glänzende Kryställchen von zimmetbrauner Farbe mit lebhaftem Glanze und blauem Oberflächenschimmer, die bei 244.5° schmelzen. Durch die Analyse erwies sie sich als Tetramethylazoxyanilin $\text{N}_2\text{O} [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$:

Analyse: Ber. Procente: C 67.60, H 7.04.

Gef. „ „ 67.70, „ 7.24.

Die mit verd. Schwefelsäure erschöpften benzolischen Lösungen sind noch gelb gefärbt und enthalten noch mehrere andere Verbindungen. Schüttelt man sie mit Salzsäure vom spec. Gew. 1.125, so färbt sich diese intensiv roth und nimmt schwächer basische Körper auf, zu deren Isolirung man die salzsaure Lösung mit Soda übersättigt und die in Wasser nicht ganz unlösliche gelbe flockige Fällung am besten mit Benzol wieder aufnimmt, das dadurch eine bräunlichgelbe Farbe und gelbe Fluorescenz erhält. Nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbleiben gelbe bis braune Krystallkanten, ein Gemisch von mindestens zwei verschiedenen Verbindungen. Um diese zu trennen, krystallisirt man wiederholt aus siedendem absol. Alkohol. So erhält man zunächst einen in kaltem Alkohol schwer löslichen Körper, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel broncegelbe breite Nadeln bis Blättchen bildet, die in Benzol und Chloroform sehr leicht, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Aceton schwerer löslich sind und bei 183° schmelzen. In starker Mineralsäure lösen sie sich mit rother Farbe, durch Wasser tritt Zersetzung unter Fällung gelber Flocken ein.

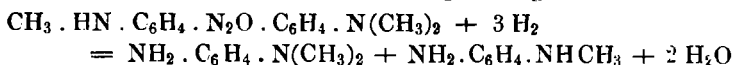
Die alkoholischen Mutterlaugen werden abdestillirt und die rückständige braune Krystallmasse aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt; dabei scheiden sich beim Erkalten oder Verdünnen mit Wasser flimmernde zinnoberrothe Nadelchen mit blauem metallischen Reflex aus, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind und den Schmelzpunkt 144° zeigen. Ihr Verhalten gegen starke Säuren ist gleich dem der vorigen Verbindung. Um die Constitution dieser Substanz aufzuklären, wurde sie der Reduction unterworfen, indem man sie in Salzsäure (1.125) löste und mit granulirtem Zinn bis zur völligen Entfärbung der ursprünglich rothen Lösung kochte; nach dem Filtriren, Verdünnen mit Wasser und Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff ergab sich eine farblose salzsaure Lösung, in der sich durch die Methylenblaureaction die Anwesenheit von *p*-Amidodimethylanilin nachweisen liess. Da die Oxydation der Substanz mit

Chromsäure in Eisessig zu einem gelben Körper führte, der dem *p*-Nitrodimethylanilin zwar ähnlich, aber offenbar nicht einheitlich war, auch eine Molekulargewichtsbestimmung durch Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung von Benzol zu der Zahl 251.9 führte, die dem doppelten Molekulargewicht des Nitrosodimethylanilins wesentlich näher liegt, als dem einfachen, wurde die Reduction nach obiger Methode mit einer grösseren Substanzprobe wiederholt und nun das Vorhandensein von zwei verschiedenen Basen in der erhaltenen salzsäuren Lösung festgestellt. Um sie zu trennen, wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge schwach übersättigt und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Die entstehende Fällung wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und in siedendem absol. Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirte die eine der entstandenen Benzoylverbindungen zum grössten Theil heraus, während die in der Mutterlauge bleibende andere auch in verdünntem Alkohol leicht löslich ist. Eine ganz scharfe Trennung der beiden Körper ergab sich aus der Erkenntniss, dass der schwerer lösliche von verd. Salzsäure leicht aufgenommen und durch Ammoniak in krystallinischer Form wieder abgeschieden wird, während der leichter lösliche sich indifferent verhält. Die erstere Verbindung bildet seidenglänzende farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 228° und erwies sich als das Benzoylderivat des *p*-Amidodimethylanilins (gef. Proc. 11.64 N, statt 11.66), wie durch Vergleich mit einem durch Benzoylirung dieser Base erhaltenen Präparat festgestellt werden konnte.

Die zweite Benzoylverbindung krystallisirt in derben, glasglänzenden, prismatischen Formen, schmilzt bei 164.5° und ergab bei der Analyse: C 77.20, H 5.66, N 8.72 und 8.60 pCt. Daraus berechnet sich die Formel eines Dibenzoylderivats des Monomethyl-*p*-Phenyldiamins, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NCH_3 \cdot COC_6H_5$, welche 76.36 pCt. C, 5.46 pCt. H und 8.48 pCt. N fordert. Dass dieser Körper wirklich vorliegt, wurde erwiesen durch Benzoylirung einer Probe synthetisch dargestellten Methyl-*p*-Phenyldiamins, wobei genau der gleiche Körper sich bildete.

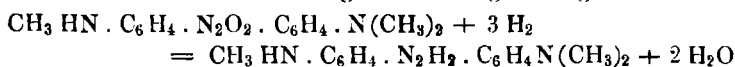
Der aus diesen Ergebnissen gezogene Schluss, dass der bei 144° schmelzende Körper ein Trimethylazoxyanilin, $CH_3 \cdot HN \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, also eine unsymmetrische Azoxyverbindung — wohl die erste bis jetzt dargestellte, — sei, wird auch durch die Analyse gerechtfertigt, welche einen Gehalt von 67.25 pCt. C, 6.81 pCt. H und 20.48 pCt. N (theoretisch 66.66 pCt. C, 6.66 pCt. H und 20.73 pCt. N) ergab. Um noch eine weitere Stütze für die Formel zu erlangen, wurde auch noch der Sauerstoffgehalt bestimmt, indem man eine gewogene Menge der Substanz in salzsaurer Lösung mit einer abgemessenen und überschüssigen Menge einer Zinnchlorürlösung von bekannter Stärke bis zur Farblosigkeit erhitzte und nach dem Er-

kalten den Ueberschuss an Zinnsalz mit titrierter Jodlösung zurückmaass. Dabei wurden von 0.0862 g der Substanz 0.17345 g Zinnchlorür oxydirt, was, nach der Reaktionsgleichung:



berechnet, einen Sauerstoffgehalt von 5.68 pCt. ergibt, statt der von der Theorie geforderten 5.92 pCt.

Nicht mit der gleichen Sicherheit gelang die Aufklärung des neben dieser Azoxyverbindung erhaltenen gelben Körpers vom Schmp. 183°. Aus der Reduction desselben ging nämlich bei wiederholten, mit Material aus verschiedenen Darstellungen ausgeführten Versuchen ebenfalls das Gemisch von Di- und Monomethyl-*p*-Phenylendiamin hervor, sodass die naheliegende Annahme, es könnte hier eine methylärmere Azoxyverbindung vorliegen, ausgeschlossen war. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen (64.63 und 64.67 pCt. C, 6.08 und 6.04 pCt. H, 18.80 und 18.70 pCt. N) scheinen auf eine sauerstoffreichere Trimethylverbindung hinzuweisen, als es der Azoxykörper ist, und auch die nach der oben beschriebenen Methode ausgeführte Sauerstoffbestimmung lässt sich mit dieser Anschauung allenfalls in Einklang bringen. Bei dieser erforderten nämlich 0.0664 g der Substanz eine Menge von 0.1144 g Zinnchlorür zur Reduction und wenn man dieser Umsetzung die Formelgleichung:



zu Grunde legen darf, gelangt man auf einen Sauerstoffgehalt von 9.72 pCt., der sich mit den obigen Zahlen für die anderen Elemente fast genau zu 100 ergänzt. Auch von den Zahlen, die die Theorie für eine Verbindung von obiger Zusammensetzung fordert (C 62.94, H 6.29, N 19.58, O 11.19 pCt.), weichen die gefundenen nicht in solchem Maasse ab, dass man das Vorliegen einer solchen nicht in Betracht ziehen könnte. Man möchte dann die Annahme machen, dass durch Zusammentritt zweier Moleküle des Nitrosodimethylanilins

eine Verbindung entstanden sei, die durch die Atomgruppe $\begin{array}{c} \text{—N—O} \\ | \\ \text{—N—O} \end{array}$

charakterisirt wird und füglich als »Azoperoxy«-Verbindung zu bezeichnen wäre. Die geringe Ausbeute, in der dieser interessante Körper bei der Reaction sich bildet, liess leider eine klare Lösung dieser Frage noch nicht erreichen; ebenso hat eine Anzahl von Versuchen, auf anderen Wegen zur Synthese analog constituirter Körper zu gelangen, bislang noch keine positiven Ergebnisse zeitigt.

Die letzte Verbindung, welche sich in der ursprünglichen Benzollösung nach dem Ausschütteln mit Schwefelsäure und Salzsäure noch befindet, lässt sich durch Abdestilliren des Benzols gewinnen; es

empfiehlt sich aber, die Lösung vorher durch Waschen mit verdünnter Natronlauge von den vorhandenen Resten von Benzolsulfochlorid sorgfältig zu befreien, weil dieses sonst stark schwärzend und zersetzend einwirkt. Der Destillationsrückstand bildet eine bräunlich gefärbte krystallinische Masse von stark ausgebildetem Krystallisationsvermögen und grosser Löslichkeit in Benzol, aus dem die Verbindung durch Petroläther in fast farblosen Nadelchen ausgefällt werden kann. Zur völligen Reinigung krystallisiert man ihn aus heissem verdünnten Alkohol, woraus er bei raschem Erkalten in haarfeinen, biegsamen Nadelchen, bei langsamer Krystallisation in hellgelben, langen, dünnen Prismen anschiesst, die bei 132° schmelzen. Der Körper enthält Schwefel und Stickstoff, ist indifferent und giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction, indem er mit Phenol und conc. Schwefelsäure eine intensiv blaue Flüssigkeit bildet, die durch Wasserzusatz roth, durch Uebersättigung mit Alkali grün wird. Zur Erkenntniss ihrer Constitution führte wieder die Reduction der in Alkohol gelösten Verbindung mit granulirtem Zinn und Salzsäure und darauf folgende Benzoylirung der entstandenen basischen Verbindung. Diese Behandlung führte zu einer weissen Benzoylverbindung, die sich als schwefelfrei, in Alkohol und Benzol schwer löslich erwies und aus dem erstgenannten Lösungsmittel in farblosen, sechseckigen Täfelchen vom Schmp. 234° krystallisiert. Die Analyse ergab einen Gehalt von 75.27 pCt. C und 5.21 pCt. H, Zahlen, welche zur Formel eines Dibenzoyl-*p*-Amidophenols (Theorie 75.71 pCt. C und 4.73 pCt. H) passen. Als zur Bestätigung eine Probe *p*-Amidophenol (aus *p*-Nitrophenol) in gleicher Weise benzoylirt wurde, entstand ein Körper, der die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigte, bei 233° schmolz, aber aus Alkohol in Form gekrümmter feiner Nadelchen anschoss. Wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol änderte an diesem verschiedenen Aussehen der beiden Verbindungen nichts; erst nachdem sie jede ein Mal aus Benzol und dann wieder aus Alkohol krystallisiert waren, zeigten sie neben dem gleichen Schmelzpunkt von 234° auch die identische Nadelform.

Dieses Verhalten des schwefelhaltigen Körpers, sowie die Ergebnisse der Analyse (55.63, 55.38 und 55.37 pCt. C, 4.06, 4.09 und 3.84 pCt. H, 5.38 und 4.70 pCt. N, sowie 12.52 und 12.68 pCt. S) führten dazu, ihn als den Benzolsulfonsäureester des *p*-Nitrosophenols $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}$ anzusprechen, welcher 54.75 pCt. C, 3.42 pCt. H, 5.32 pCt. N und 12.17 pCt. S enthält. Diese Auffassung wurde durch die Synthese des Esters als richtig erwiesen, denn beim Schütteln einer durch Natronlauge schwach übersättigten wässrigen Lösung von *p*-Nitrosophenol mit Benzolsulfochlorid wurde eine Verbindung gebildet, die nach dem Reinigen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol sich mit der obigen in allen Stücken identisch zeigte.

Um nun auch die in dem oben beschriebenen schwarzen Niederschlage aus der ursprünglichen Reactionsflüssigkeit enthaltenen Körper in einen die Untersuchung gestattenden Zustand der Reinheit bringen zu können, ist es erforderlich, das Material alsbald nach der Extraction mit Benzol weiter zu verarbeiten, weil es beim Liegen an der Luft nach kurzer Zeit in einen völlig theerigen Zustand übergeht, der mich zu Anfang der Untersuchung an der Möglichkeit, dieses Product zu entwirren, überhaupt verzweifeln und dasselbe beseitigen liess. Wenn man aber diese Masse gleich mit Wasser übergiesst und erwärmt, so löst sie sich bis auf einen kleinen Rückstand klar auf und man kann die so entstandene schwärzliche Flüssigkeit durch Kochen mit Thierkohle fast vollständig entfärben. Engt man nun stark ein, so scheiden sich nach dem Erkalten graue warzige Krystallisationen aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle schliesslich in weisse rhombusförmige Blättchen übergeben. Allerdings lässt sich das nur durch ununterbrochenes Arbeiten erreichen, weil die wässrige Lösung auch kalt sich an der Luft immer wieder bräunt und dann eine neue Behandlung mit Thierkohle erforderlich macht. Trocken sind die Krystalle an der Luft unverändert haltbar. Ganz rein wird der Körper wenn man ihn mit absolutem Alkohol, worin er unlöslich ist, übergiesst, unter Erhitzen die gerade zur Lösung erforderliche Wassermenge zugiebt und dann erkalten lässt. So resultiren völlig weisse, seidenglänzende Blättchen, die Schwefel und Stickstoff enthalten, nicht unzersetzt schmelzen, in Wasser leicht, in organischen Flüssigkeiten nicht löslich sind und sich ganz indifferent verhalten. Zur Erkennung der Constitution dieser Verbindung führte die Beobachtung, dass durch Zusatz von starker Salzsäure zu ihrer wässrigen Lösung eine Abscheidung von weissen Krystallnadelchen hervorgerufen wird; durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure wird die Fällung vervollständigt. Diese Verbindung wies sich als das Chlorhydrat einer schwefelfreien Base aus, eine Chlorbestimmung ergab einen Chlorgehalt von 39.04 pCt. Nun enthält salzsaures *p*-Phenylendiamin 39.23 pCt. Chlor und dass dieses vorlag, ergab die Destillation des Salzes mit wasserfreiem Natrium-Carbonat direct; die übergehende Base konnte durch ihren bei 140° liegenden Schmelzpunkt sowohl, wie durch die Entstehung von Lauth's Violet bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid als *p*-Phenylendiamin zweifellos identificirt werden. In der salzsauren Mutterlauge fand sich als schwefelhaltiges Spaltungsproduct freie Benzolsulfosäure, die nach dem Neutralisiren mit Natriumcarbonat, Eindampfen zur Trockne und Extrahiren mit absol. Alkohol durch den Metallgehalt des auf diesem Wege rein erhaltenen Natriumsalzes (12.63 pCt. Natrium statt der theoretischen 12.77 pCt.) nachgewiesen wurde. Die weissen Blättchen sind danach als benzol-

sulfosaures *p*-Phenylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2 \cdot \text{HSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, zu betrachten, mit welcher Zusammensetzung auch die analytischen Zahlen in Uebereinstimmung stehen. Es wurden nämlich gefunden: C 51.60 und 51.12, H 5.18 und 5.60, N 6.47 und S 15.23 pCt. statt der berechneten C 50.90, H 4.71, N 6.61 und S 15.09 pCt. Durch Vermischen concentrirter Lösungen von salzsaurem *p*-Phenylendiamin und benzolsulfosaurem Natrium liessen sich genau die gleichen Krystallblättchen synthetisch erhalten.

Als die dunkelgefärbte, wässrige Mutterlauge des *p*-Phenylendiaminsalzes zur Gewinnung der noch darin enthaltenen Base mit gasförmiger Salzsäure gesättigt wurde, schied sich kein Chlorhydrat mehr aus. Als darauf diese dicke, stark rauchende Flüssigkeit über Kalk und Schwefelsäure gestellt wurde, bildete sich in derselben im Laufe der Zeit eine graue, krümelig-warzige Krystallisation, welche von den Verbindungen des *p*-Phenylendiamins ganz verschieden aussah. In Wasser gelöst, mit Alkali übersättigt und benzoylirt, liess sie eine Benzoylverbindung entstehen, die nach dem Reinigen und Umkrystallisiren aus Alkohol durch ihr Aussehen und ganzes Verhalten, sowie den bei 164.5° gefundenen Schmelzpunkt sich als Dibenzoylderivat des Monomethyl-*p*-Phenylendiamins, $\text{CH}_3\text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, erkennen liess.

Endlich konnte auch noch das Vorhandensein einer kleinen Menge von Dimethyl-*p*-Phenylendiamin in der Lösung der schwarzen Masse durch Ausschütteln der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether und Benzoylirung der Base constatirt werden.

Ueberblickt man die Reihe der hier aufgeführten Umwandlungsproducte, in welche das Nitrosodimethylanilin durch die Einwirkung des Benzolsulfochlorids übergeführt wird, so erkennt man folgende drei Richtungen, die der Verlauf der eintretenden Reaction verfolgt:

1. Die Reduction der Nitrogruppe über (die hypothetische Azoperoxy- und) die Azoxygruppe zur Amidogruppe,
2. die Ersetzung der Dimethylamido- durch die Hydroxylgruppe und
3. Die Ausstossung der einzelnen Methylgruppen aus der Dimethylamidogruppe.

Von diesen Umwandlungen hat die erstgenannte ihre Analogie in der Beobachtung von Pinnow und Pistor ¹⁾, welche unter dem Einflusse von Formaldehyd das Nitrosodimethylanilin in Tetramethyl-azoxyanilin und das Formylderivat des *p*-Amidodimethylanilins übergehen sahen, allerdings erst bei der Temperatur des Wasserbades, nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wie es bei obigen Versuchen der Fall war.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1313.

Die Verdrängung der Dimethylamido- durch die Hydroxylgruppe war bisher nur bei der Berührung mit ätzenden Alkalien beobachtet worden.

Was endlich die Ausstossung der Methylgruppen betrifft, so erschien es schwierig, für diese Erscheinung und den Mechanismus der Reaction eine Erklärung aufzufinden. Am nächsten lag es, zu vermuthen, dass die Methylgruppen im Verein mit dem Chlor des Sulfochlorids als Chlormethyl gasförmig entweichen sein möchten. Dieses widerlegte ein Versuch, bei dem man die ganze Reaction unter Quecksilberabschluss sich vollziehen liess und die Beobachtung eines vorgelegten Gasmessrohres zeigte, dass das Auftreten irgend welcher gasförmigen Producte ausgeschlossen sei. Auch liess sich nachweisen, dass das Chlor in Form von Salzsäure, zweifellos an die vorhandenen Basen gebunden, in der wasserlöslichen schwarzen Masse vorhanden sei.

Als nun aber die wässrige Lösung dieser schwarzen Masse mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der Destillation unterworfen wurde, ging ein saueres Destillat über, in dem nach der Neutralisation mit Ammoniak und Einengung auf ein kleines Volumen sowohl durch die Fällung von metallischem Silber aus zugesetzter Silbernitratlösung, als auch durch die Schwärzung von Quecksilberoxyd beim Kochen mit diesem die Anwesenheit von Ameisensäure nachgewiesen werden konnte.

Danach lässt sich der ganze Vorgang dahin charakterisiren, dass unter dem Einflusse des anwesenden Benzolsulfochlorids, welches dabei selbst in Benzolsulfosäure übergeht, die Nitrosogruppe des Nitrosodimethylanilins einer mehr oder weniger weit gehenden Reduction unterliegt auf Kosten eines Theils der Methylgruppen, die dabei zu Ameisensäure oxydirt werden; daneben läuft parallel der Ersatz der Amido- durch die Hydroxylgruppe her.

Zugleich erhält auch eine ältere Beobachtung von Hassenkamp¹⁾ hierdurch ihre Erklärung, der fand, dass beim Erwärmen vom Dimethylanilin mit Benzolsulfochlorid Methylviolet auftrate.

Bezüglich der quantitativen Verhältnisse sei erwähnt, dass das Tetramethylazoxyanilin sowie das benzolsulfosaure *p*-Phenylendiamin bei weitem den Haupttheil der Reactionsproducte ausmachen, während das Trimethylazoxyanilin und das sauerstoffreichere Product zusammen in Mengen von ca. 1.5 pCt. des angewandten Nitrosokörpers, sich etwa wie 1:2 darin theilend, und von dem Nitrosophenol-Benzolsulfonester bis zu 4 pCt. auftreten. Doch scheint die Entstehung des letzteren Körpers besonders von der herrschenden Lufttemperatur abhängig und grosse Sommerwärme von ungünstigem Einflusse auf seine Bildung zu sein.

¹⁾ Diese Berichte 12, 1275.

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche bin ich nach einander von den HH. Dr. A. Salomon, Dr. P. Ferchland und J. Chwoles mit Sorgfalt und Geschick unterstützt worden.

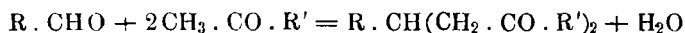
Den Höchster Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning bin ich für freundliche Ueberlassung eines Theils des benutzten Ausgangsmaterials zu Dank verpflichtet.

Berlin, im Mai 1896.

271. St. v. Kostanecki und G. Rossbach: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Vor Kurzem haben Cornelson und der Eine von uns mitgetheilt¹⁾, dass bei der Einwirkung von Salicylaldehyd auf Acetophenon bei Gegenwart von concentrirter Natronlauge ein 1.5-Diketon, das 2-Oxybenzaldiacetophenon, entsteht. Schon damals wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass auch andere Aldehyde mit den nach dem Typus $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ zusammengesetzten Ketonen im Sinne der allgemeinen Gleichung:



unter Bildung von 1.5-Deketonen reagiren würden.

Wir haben nun die Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon näher studirt und nach einigem Suchen die Bedingungen für die Gewinnung des Benzaldiacetophenons festgestellt. Es zeigte sich aber, dass hier die Reaction noch viel complicirter verlaufen kann, als es bei Anwendung von Salicylaldehyd der Fall ist. Wir haben je nach den Bedingungen noch zwei andere Körper erhalten, die wir ihrem gesammten Verhalten nach als isomere Dibenzaltriacetophenone ansehen müssen. Die letzteren Producte bilden sich sogar mit so grosser Leichtigkeit, dass dadurch die Auffindung des Benzaldiacetophenons bedeutend erschwert wurde.

Wir haben zunächst den Benzaldehyd unter ganz denselben Bedingungen auf das Acetophenon einwirken lassen, wie sie früher von Cornelson und dem Einen von uns bei der Darstellung des 2-Oxybenzaldiacetophenons aus Salicylaldehyd und Acetophenon eingehalten waren. 1 Mol. Benzaldehyd (1 Theil) und 2 Mol. Acetophenon wurden in 10 Theilen Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von 2 Theilen Natronhydrat in 2.5 Theilen Wasser hinzugesetzt. Die Mischung trübte sich bald und es schied sich ein Oel ab, welches viel Benzalacetophenon enthielt. Nach einigem Stehen begann an den

¹⁾ Diese Berichte 29, 237.