

Das zunächst gebildete Natriumsalz dürfte deswegen nicht beständig sein, weil die Gruppe SH in der Säure, $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{OH} \\ \searrow \text{SH} \\ \text{NR} \end{array}$, nur schwach elektronegativen Charakter bei der Nachbarschaft der elektropositiven stickstoffhaltigen Gruppe besitzen kann.

Pharmaceutisch-chemisches Institut der Universität Marburg.

369. Paul Ehrlich und Franz Sachs: Ueber Condensationen von aromatischen Nitroverbindungen mit Methylenderivaten.

(Erste Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 14. August.)

Ende vorigen Jahres¹⁾ hatten wir in einer Arbeit über das Condensationsproduct aus Flavindulin und Desoxybenzoïn als Vertreter einer neuen Farbstoffklasse berichtet. Es handelte sich damals um eine Reaction, die, wie sich inzwischen herausgestellt hat, für die Azoniumbasen allgemein gültig ist; diese sind nämlich in Folge ihres *p*-Chinoncharakters befähigt, sich mit Methylenverbindungen in der Art zu condensiren, dass die Methylengruppe in den Kern mit einfacher oder doppelter Bindung eingreift. Kurz vorher waren die interessanten Mittheilungen von Möhlau²⁾ über die Condensation von Chinonen mit Benzhydrol, sowie von Liebermann³⁾ über Reactionen, die sich zwischen Chinonen und Indonen einerseits und Verbindungen der Malonsäuregruppe andererseits abspielen, erschienen. Da es wahrscheinlich war, dass ausser den Azoniumbasen und den Chinonen sich auch andere *p*-chinoïde Körper ähnlich verhalten würden, versuchten wir die aromatischen Nitroverbindungen, die sich ja in vielen Fällen wie wahre *p*-Chinone verhalten, in dieser Weise zur Reaction zu bringen.

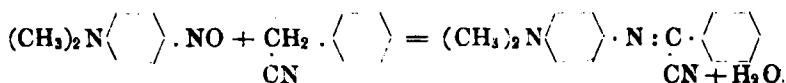
Die Condensation gelang auch überraschend leicht: das Resultat war aber ein ganz anderes, als erwartet wurde. Die aus der Vereinigung von Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid erhaltene Verbindung erwies sich nämlich als sauerstofffrei. Ferner ergab die Analyse, dass der neue Körper aus je einem Molekül der Componenten

¹⁾ Diese Berichte 31, 3073.

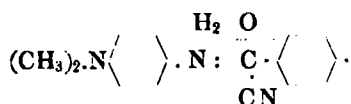
²⁾ Diese Berichte 31, 2351.

³⁾ Diese Berichte 31, 2903; 32, 260, 916.

unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden war. Er muss sich also nach folgender Gleichung gebildet haben:



Dass dem erhaltenen Product wirklich diese Constitution zukommt, bewies untrüglich die Spaltung mit Mineralsäuren. Wir erhielten bei der Behandlung des eben erwähnten Körpers mit concentrirter Schwefelsäure und Eingiessen der Lösung in Wasser glatt Dimethyl-*p*-Phenylendiamin und Benzoylcyanid.



Die Spaltung der gegen Mineralsäuren unbeständigen Bindung C:N erfolgt also auch hier in der gewöhnlichen Weise (vergl. Oxime, Benzylidenanilin u. a.), indem sich Wasserstoff an den Stickstoff und Sauerstoff an das Kohlenstoffatom anlagert.

Die Reaction ist einer grossen Ausdehnung fähig. Fast alle Methylenverbindungen treten in der gleichen Weise in Reaction, und zwar um so leichter, je saurer die Wasserstoffatome durch benachbarte negative Radicale geworden sind. Von Nitrosoverbindungen haben wir die Reactionsfähigkeit in obigem Sinne bei den secundären und tertiären aromatischen Nitrosaminen, und, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Zedel, bei Nitrosophenolen, allerdings bisher meist nur qualitativ, festgestellt.

Am einfachsten gelingt die Condensation in alkoholischer Lösung mittels fixem Alkali, resp. Alkoholat. Die zur vollständigen Condensation nöthigen Mengen Alkali wechseln je nach dem mehr oder weniger sauren Charakter der Methylengruppe. Während man in vielen Fällen so viel Alkali zur heissen Lösung der Componenten zufügen muss, als sich für die Substitution von einem Wasserstoffatom durch das Alkalimetall ergibt, genügen in anderen Fällen, so z. B. beim Benzylcyanid schon einige Tropfen, um grosse Mengen unter starker Wärmeentwicklung zu condensiren. Bei einzelnen, besonders sauren Methylenverbindungen bedarf es nur eines Tropfens eines schwachen Alkalis, wie Piperidin, und manchmal geht die Condensation in alkoholischer Lösung auch ohne Condensationsmittel vor sich, wenn man genügend lange zum Sieden erhitzt.

Schliesslich findet die gleiche Reaction auch ohne Lösungsmittel statt, wenn man z. B. Nitrosodiäthylanilin und Benzylcyanid im Oelbad auf 140° erhitzt.

Durch die Säurespaltung wird es in manchen Fällen gelingen, Ketone aus den entsprechenden Methylenderivaten darzustellen, wo dies bislang nicht möglich war. Denn Condensation und Spaltung verlaufen bei den bisher untersuchten Beispielen quantitativ.

Ausser den eigentlichen Methylenverbindungen reagiren auch mehrwerthige Phenole mit tertiären aromatischen Nitrosaminen, wahrscheinlich aber in anderer Weise. Die erhaltenen Producte unterscheiden sich von schon bekannten, aus den gleichen Componenten in eisessigsaurer, resp. neutral-alkoholischer Lösung erhaltenen Verbindungen¹⁾. So ist z. B. das aus Nitrosodimethylanilin und Resorcin erhaltene Derivat in Alkalien löslich, in Säuren unlöslich, während ein von Meldola aus denselben Körpern beim Kochen mit Eisessig erhaltenes Product sich in seiner Löslichkeit gerade umgekehrt verhält. Indessen geht unsere Verbindung beim Erhitzen mit Eisessig in die andere über, dürfte also eventuell mit ihr isomer sein.

Von den Methylenverbindungen sind bisher eingehender von uns nur die Derivate des Benzylcyanids untersucht worden. Die mit diesen Körpern erhaltenen Condensationsproducte zeichnen sich alle durch eine grosse Krystallisationsfähigkeit aus, die besonders bei den Derivaten des Diäthylanilins hervortritt; diese sind auch die intensiv gefärbteren. Während die Derivate des Nitrosodimethylanilins nur gelb bis braun sind, sind die Diäthylderivate orange bis violettrosa gefärbt: sie färben zum Theil Wolle und Seide direct.

Wie Benzylcyanid und seine Substitutionsproducte reagiren auch u. A. Acetessigester, Malonitril, Cyanessigester, Cyanacetamid, Phenylacetamid. Phenylessigester, Phenylacetaldehyd, ferner einige Derivate des Diphenylmethans, wie Tetramethyldiamidodiphenylmethan, Diamidodiphenylmethansulfon und dessen Tetramethylderivat etc. Die zuletzt genannten Condensationsproducte gehören zu den Auraminen, sie sind amidirte Phenylauramine; das Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfonderivat giebt bei der Spaltung leicht ein schwerlösliches, gelb gefärbtes Keton.

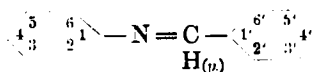
Ob Nitrosodimethylanilin mit einer Verbindung in Reaction tritt, lässt sich ohne Weiteres aus dem Farbumschlag nicht feststellen. Wir hatten einen solchen auch bei Aceton beobachtet. Als Grund der Farbenänderung ergab sich hier die Bildung von Tetramethyldianidoazoxybenzol, über das der eine von uns, (S.), einige Versuche anstellte. Schraube hatte schon die Bildung dieses Körpers aus Nitrosodimethylanilin und alkoholischem Kali beobachtet²⁾. Die Leichtigkeit der Bildung wächst mit zunehmender Concentration, das alkoholische Kali wirkt als Reductionsmittel, indem sich in concentrirten Lösungen mit explosionsartiger Heftigkeit Kaliumacetat bildet. Auch wenn man Nitrosodimethylanilin für sich im Oelbad auf 190–195° erhitzt,

¹⁾ Vgl. D. R.-P. 57547, 57938, 59034; diese Berichte 12, 2065.

²⁾ Diese Berichte 8, 619.

bildet sich als Hauptproduct diese Verbindung, neben Dimethylanilin u. A. Wie leicht dieser Körper entsteht, ergiebt sich daraus, dass man Nitrosodimethylanilin in trockenem Benzol mit Natrium kochen kann, ohne dass eine Veränderung eintritt; giebt man aber einige Tropfen Alkohol hinzu, so bildet sich sofort unter Farbenumschlag von Grün in Braun das Azoxyderivat, das beim Erkalten auskrystallisirt und bei 243° schmilzt. Man erhält es daher oft als unerwünschtes Nebenproduct.

Was die Nomenclatur der erhaltenen Verbindungen anbetrifft, so enthalten sie alle die Gruppe $C:N$, für die Möhlau¹⁾ die Bezeichnung Azomethin eingeführt hat, wodurch die Nomenclatur mit derjenigen der Azoverbindungen in Verbindung gebracht wird. Wir schlagen vor, die einfachste Form, das Benzylidenanilin als Phenylazomethinphenyl²⁾ zu bezeichnen und die Substitution in den Kernen durch Zahlen, in der Methingruppe durch μ zu kennzeichnen.



Experimenteller Theil.

Nitrosodimethylanilin und Benzylecyanid.

4-Dimethylamidophenyl- μ -cyan-azomethinphenyl.

15 g Nitrosodimethylanilin werden in 100 ccm Alkohol gelöst, dazu eine Lösung von 11.7 g Benzylecyanid in der gleichen Menge Alkohol gegeben und dann in die siedende Lösung, nachdem man vom Feuer entfernt hat, 1 ccm 33-procentiger Natronlauge gegossen: da hierbei ein heftiges Aufkochen stattfindet, ist es rathsam, ein Gefäss von mindestens $\frac{1}{2}$ L anzuwenden. Man lässt darauf erkalten und filtrirt die abgeschiedenen orangeröthen Krystalle ab, die man noch 1—2 Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle stellen centimeterlange, bläulichschimmernde, orangeröthe Nadeln dar, sie sind in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich, in Wasser unlöslich. Der Schmelzpunkt ist 90° .

0.2566 g Sbst.: 39.4 ccm N (30° , 762.5 mm).

$C_{16}H_{15}N_3$. Ber. N 16.87. Gef. N 16.71.

Setzt man das Erhitzen nach Hinzufügen des Alkalies zu lange fort, oder ist die Menge desselben zu gross, so bildet sich ein zweiter, farbloser Körper, dessen Constitution noch nicht aufgeklärt ist, der aber nach den Analysenzahlen ein Reductionsproduct sein muss. Es ist indessen auch ein Stickstoffatom abgespalten worden; vermuthlich ist die Dimethylamidogruppe durch Hydroxyl ersetzt worden. Die aus den Analysen berechnete Formel ist $C_{14}H_{11}ON_2$.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2250.

²⁾ cf. z. B. E. Fischer, diese Berichte 29, 794.

0.2403 g Sbst.: 0.6563 g CO₂, 0.1492 g H₂O.

0.2192 g Sbst.: 0.5987 g CO₂, 0.1319 g H₂O.

0.1992 g Sbst.: 21.4 ccm N (17°, 745 mm).

0.1922 g Sbst.: 21.4 ccm N (22°, 752 mm).

C₁₄H₁₄ON₂. Ber. C 74.34, H 6.20, N 12.40,

Gef. » 74.47, 74.48, » 6.94, 6.76, » 12.22, 12.43.

Der fragliche Körper ist eine Base, schmilzt bei 228° und ist in der Kälte sehr schwer in Toluol löslich. In Säuren löst er sich sehr leicht; das Chlorhydrat schmilzt bei 238°.

Das orangefarbene Condensationsproduct zu der entsprechenden Dihydroverbindung zu reduciren, ist bisher noch nicht gelungen. In Säuren tritt sofort Spaltung ein; es bildet sich dabei, wie schon erwähnt, Dimethyl-*p*-Phenylendiamin und Benzoylcyanid, das man auf diesem Wege leicht erhalten kann. Man kocht einmal mit verdünnter Schwefelsäure auf; es scheidet sich Oel ab, das bei tiefer Temperatur erstarrt und dann den Schmelzpunkt des Benzoylcyanides (32°) besitzt. Das Dimethyl-Phenylendiamin wurde durch die Färbung mit Chromat und die Methylenblaureaction nachgewiesen.

Reducirt man mit Zinkstaub in Eisessig, so bildet sich wieder Dimethyl-Phenylendiamin, neben Blausäure und Benzaldehyd; in alkoholischer Lösung mit Chlorkalcium und Chlorammoniumlösung und Zinkstaub behandelt, erhält man gleichfalls Dimethyl-Phenylendiamin, während aus dem anderen Reste verschiedene Verbindungen, u. A. Phenylessigester, entstehen.

Nitrosodiäthylanilin und Benzylcyanid.

4-Diäthylamidophenyl- μ -cyan-azomethinphenyl.

Man löst 22 g Nitrosodiäthylanilinchlorhydrat in 200 ccm Alkohol, fügt 8.5 g Natronlauge in wenig Wasser hinzu, filtrirt vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und erwärmt die bis dahin möglichst kühl gehaltene Lösung bis fast zum Sieden. Dann giebt man 11.7 g Benzylcyanid in wenig Alkohol hinzu. Es findet sofort eine starke Wärmeentwicklung statt, indem gleichzeitig die Farbe von Grün in Roth umschlägt. Nach kurzer Zeit beginnt sich bereits in der Wärme ein krystallisirter Körper abzuscheiden, dessen Menge beim Erkalten bedeutend zunimmt. Er stellt prachtvoll scharlachroth gefärbte, goldglänzende, etwa 2 mm lange Nadelchen dar. Einmal aus Alkohol umkrystallisirt, ist die Verbindung rein. Sie schmilzt bei 112°. Die Ausbeute beträgt 90 pCt. Der neue Körper ist ziemlich leicht löslich in heissem Essigester und krystallisirt aus diesem bei langsamem Abkühlen in sehr gut ausgebildeten, centimetergrossen, granatähnlichen Krystallen mit grüngoldnem Reflex. Am leichtesten löst er sich in Chloroform, ziemlich leicht auch in heissem Alkohol, Methylalkohol,

Aceton, Methylal, Schwefelkohlenstoff und Aether, weniger in Ligroin und Petroläther, gar nicht in Wasser.

0.2013 g Sbst.: 0.5737 g CO₂, 0.1289 g H₂O.

C₁₈H₁₉N₃. Ber. C 77.89, H 6.92.

Gef. » 77.71, » 7.18.

Beim Schütteln mit Salzsäure entfärbt sich die Verbindung unter Spaltung, hierbei tritt Benzoylchlorid auf, das beim Kochen mit verdünntem Alkohol Benzoësäureäthylester giebt. Bei mehrstündigem Kochen mit alkoholischem Kali wird die tiefrothe Lösung orange; nach einem Tage haben sich aus der abgekühlten Lösung farblose Krystalle vom Schmp. 172° abgeschieden, die sich in Säuren leicht lösen.

Nitrosodiäthylanilin und *p*-Nitrobenzylcyanid.

4-Diäthylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-4'-Nitrophenyl.

Man löst molekulare Mengen der beiden Componenten in warmem Alkohol und giesst die Lösungen zusammen. Die Reaction beginnt schon von selbst, indem man einen Farbumschlag beobachten kann. Sie wird ausserordentlich stürmisch, sobald man auch nur einen Tropfen Alkali, Ammoniak oder eines Amins hinzugiebt. Hat man nicht zu viel Lösungsmittel genommen, so erstarrt die ganze Masse. Die Ausbeute an auskrystallisirtem Körper ist quantitativ, denn er ist in der Kälte in Alkohol nahezu unlöslich. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt er herrlich stahlblau glänzende, grünlich-reflectirende Nadelchen dar, die fast vollkommen undurchsichtig sind und nur in dünnsten Schichten violetroth erscheinen. Die Lösungen sind tief kirschroth gefärbt. Der Schmelzpunkt liegt bei 152°. Der Körper ist unzersetzt flüchtig, der Dampf intensiv braungelb gefärbt. Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich nur in Chloroform, sie löst sich ferner in heissem Alkohol, Eisessig, Essigester, Ligroin und Benzol, schwer in der Kälte in den genannten Lösungsmitteln und in Aether. Die Substanz färbt Wolle und Seide direct in verdünntem Alkohol oder Essigsäure violettrosa.

0.1494 g Sbst.: 24.0 ccm N (26°, 758 mm).

C₁₈H₁₈O₂N₄. Ber. N 17.39. Gef. N 17.77.

Die entsprechende Verbindung des Nitrosodimethylanilins ist dunkelbraun und schmilzt bei 176° unter Sintern bei 168°. Das Condensationsproduct von *p*-Nitrobenzylcyanid und *p*-Nitrosomonomethylanilin bildet aus Alkohol braunviolette, glitzernde Krystalle, die bei 186° schmelzen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.