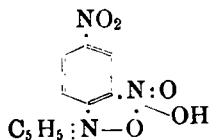


460. L. Spiegel: Dinitrophenylpyridinchlorid und sein Alkali-Umwandlungsproduct.

[Zum Theil gemeinsam mit A. Katzenellenbogen.]

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Vor etwa 2 Jahren haben Vongerichten¹⁾ und ich²⁾, sowie Gail in seiner Dissertation³⁾ Mittheilungen über Dinitrophenylpyridinchlorid gemacht. Dasselbe liefert bekanntlich mit Alkalien an Stelle der zu erwartenden Ammoniumbase einen in Wasser und kalten verdünnten Säuren unlöslichen, in Natronlauge löslichen Körper, nach Vongerichten ein Anhydrid jener Base, während er nach Gail's und meinen Analysen die Zusammensetzung der Base selbst zeigt. Gail suchte die unerwarteten Eigenschaften durch eine Umlagerung im Sinne der Formel



zu erklären, während ich eine Umlagerung zu einem Nitrosophenol-derivat annahm.

Ich habe mich nun gemeinsam mit Hrn. Dr. Katzenellenbogen bemüht, Beweise für das Vorhandensein der Nitroso- und der Hydroxyl-Gruppe zu erbringen.

Die Liebermann'sche Reaction giebt der Körper nicht. Zwar wird die von vornherein orangerothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Zusatz von Phenol intensiver roth gefärbt, beim Uebersättigen mit Kalilauge bleibt aber nur eine geringe Rosafärbung.

Es wurde nun mittels der von Clauser⁴⁾ ausgearbeiteten quantitativen Methode auf Nitrosogruppen geprüft. Dabei wurde eine so geringe Stickstoffmenge gefunden, dass dieselbe wohl auf Versuchsfehler zurückgeführt werden und das Vorhandensein von Nitrosogruppen als ausgeschlossen gelten kann.

Das Vorhandensein einer Phenol-Hydroxylgruppe war schon durch die Löslichkeit des Körpers in Natronlauge wahrscheinlich. Wir konnten uns ferner überzeugen, dass sowohl mit Acetylchlorid und Natriumacetat, als auch mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink oder besser von concentrirter Schwefelsäure Derivate entstehen. Das aus letzterer Reaction hervorgegangene Product zeigte seine Phtaleinnatur dadurch, dass es bereits mit Alkalicarbonat eine intensiv rothe Lösung lieferte. Die Isolirung der gewonnenen Pro-

¹⁾ Diese Berichte 32, 2571 [1899].

²⁾ Diese Berichte 32, 2834 [1899].

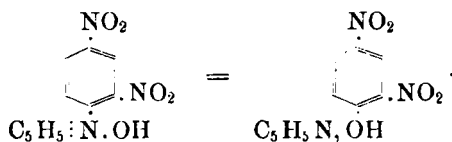
³⁾ Marburg 1899.

⁴⁾ Diese Berichte 34, 889 [1901].

ducte in reinem Zustande begegnete indessen erheblichen Schwierigkeiten. Hr. Dr. Katzenellenbogen musste, ehe dieser Theil der Arbeit befriedigend abgeschlossen werden konnte, aus äusseren Gründen die weitere Theilnahme an derselben aufgeben, und ich konnte auf die Isolirung jener Producte verzichten, da ich inzwischen durch die Identificirung eines zufällig erhaltenen Spaltungsproductes zur Aufklärung der Constitution gelangte.

Es war uns aufgefallen, dass bei dem Versuche, die rothe Substanz aus Alkohol umzukrystallisiren, die Lösung allmählich und unter Umschlagen der intensiv rothen Farbe in ein helles Orangeroth erfolgte, und dass aus der so gewonnenen Lösung selbst nach starkem Einengen noch keine Krystallisation stattfand. Durch Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung wurde dann eine anfangs ölige, allmählich zu bräunlichen Nadeln erstarrende Ausscheidung gewonnen, die, durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder besser aus Wasser gereinigt, sich als 2.4-Dinitrophenoläthyläther erweisen liess.

Da die Abspaltung des Dinitrophenols aus dem rothen Körper so leicht erfolgt und dieser selbst deutliche Anzeichen von Phenolcharakter aufweist, so ist er am einfachsten als Dinitrophenolat des Pyridins aufzufassen. Das Dinitrophenylpyridiniumhydroxyd, das ja beim Zusatz von Natriumcarbonat zu der Lösung des Chlorids zunächst als schleimige braune Masse zu entstehen scheint, lagert sich um nach folgender Gleichung:



Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die Reinheit des als Ausgangsmaterial dienenden Salzes wurde durch Analyse des Gold- und des Platin-Salzes controllirt.

a) 0.1979 g Sbst.: 0.0667 g Au. — b) 0.0759 g Sbst.: 0.0165 g Pt.

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$. Ber. Au 33.70 %).

$(\text{C}_{11}\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4\text{Cl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. » Pt 21.66.

Gef. » 33.70, » 21.73.

Rothe Substanz.

Die durch Natriumcarbonat erhaltene Fällung wurde, nachdem die Umwandlung des anfänglichen braunen Niederschlages in die rothe, krystallinische Substanz vollendet war, abgesaugt, mit warmem Wasser ausgewaschen, auf porösem Thon getrocknet, dann aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Die Substanz löst sich darin auch in der Hitze nur

¹⁾ Die Zahl 33.56 in meiner früheren Mittheilung ist zu berichtigen.

schwer, scheidet sich aber beim Erkalten der gesättigten Lösung in schönen Krystallen ab, die am besten durch Waschen mit kaltem Alkohol von anhaftendem Nitrobenzol befreit werden.

0.0714 g Sbst.: 0.1310 g CO₂, 0.0244 g H₂O. — 0.1082 g Sbst.: 15.4 ccm N (23°, 752 mm).

C₁₁H₉N₃O₅. Ber. C 50.19, H 3.42, N 15.97.

Gef. » 50.00, » 3.78, » 15.86.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den rothen Körper.

Das Kochen der Reagentien in dem Clauser'schen Apparat wurde, da kaum eine Entwicklung wahrzunehmen war, gegen 1 Std. lang fortgesetzt. Es wurden erhalten aus

0.1772 g Sbst.: 4 ccm N (?) (24°, 764 mm).

C₁₁H₉N₂O₄(NO). Ber. N 11.40. Gef. N 2.60.

Spaltung der rothen Substanz durch Alkohol.

Die aus Nitrobenzol umkrystallisirte Substanz wurde mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht, bis alles gelöst war. Die anfangs hochrothe Färbung wurde dabei allmählich mehr gelbbraun. Nach beendeter Lösung wurde das Kochen fortgesetzt, bis eine Aenderung der Farbe nicht mehr wahrzunehmen war. Die Dauer des Erhitzens betrug für 10 g und ca. 1 L Alkohol 1—2 Stdn. Dann wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt. Als bald tritt ölige Ausscheidung ein, beim Stehen gruppiren sich allmählich, schneller beim Reiben mit einem Glasstabe, die Oeltröpfchen zu orangebraunen, dicken Nadeln. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, wobei noch vorhandene feine Oeltröpfchen meist durch das Filter gehen, in wenig Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung zur Krystallisation gebracht. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Procedur resultiren ganz hell orangefarbige Nadeln oder Schuppen. Denselben haftet aber offenbar noch eine geringe Verunreinigung an, welche die Färbung bedingt und den Schmelzpunkt nicht scharf erscheinen lässt. Bei Behandlung mit viel kochendem Wasser lösen sie sich bis auf eine geringe Menge harziger Substanz, und beim Erkalten dieser eventuell mit Thierkohle behandelten Lösung krystallisiren lange, biegsame, nahezu oder ganz farblose Nadeln, welche scharf bei 86.5° schmelzen. Das Aussehen, der Schmelzpunkt und die Analyse stimmen durchaus für den 2.4-Dinitrophenoläthyläther¹⁾.

¹⁾ Die Angabe »gelbe Nadeln« im Beilstein (3. Aufl., II, 684) ist hier nach zu berichtigen. Ich habe mich auch an einem auf anderem Wege erhaltenen Präparat von der völligen Farblosigkeit der aus Wasser krystallisirenden Nadeln überzeugt.

- a) Aus 40-proc. Alkohol krystallisirt }
 b) Aus Wasser krystallisirt } im Vacuumexsiccator über
 Schwefelsäure bis zur Gewichts-
 constanz getrocknet.

a) 0.1574 g Sbst.: 0.2617 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — 0.1053 g Sbst.: 12.6 ccm N (28°, 756 mm).

b) 0.1913 g Sbst.: 0.3166 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.1547 g Sbst.: 18.61 ccm N (23.1°, 759.5 mm).

C₈H₈N₂O₅. Ber. C 45.28, H 3.77, N 13.20.

Gef. a) » 45.34, » 4.24, » 13.07.

» b) » 45.14, » 3.84, » 13.55.

Um mich zu überzeugen, dass nicht etwa die Behandlung mit Nitrobenzol die Spaltung herbeiführte oder vorbereitete, habe ich dieselbe mit dem direct ausgefallenen Producte mit demselben Erfolge wiederholt.

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität.

461. F. Kunckell und R. Bauer: Ueber Phenacal-Benzamidin und einige Homologe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Der Erstere von uns berichtete zu Beginn dieses Jahres¹⁾ kurz über die Einwirkung von Dibromacetophenon (Br₂CH.CO.C₆H₅) auf Benzamidin. Wir haben diese Untersuchung fortgesetzt und sind zu folgenden Resultaten gelangt.

Phenacal-Benzamidin, C₆H₅.CO.CH:N.C(:NH).C₆H₅.

12 g salzsaures Benzamidin wurden in Wasser gelöst, die Base mit Natronlauge ausgeschieden und mit Chloroform ausgeschüttelt. In die mit Aetzkalk getrocknete Lösung wurden alsdann 4 g Dibromacetophenon gegeben. Nach kurzer Zeit machte sich eine ziemlich lebhafte Reaction bemerkbar, indem das Gemisch sich erwärmte und trübe wurde. Hierauf wurde die Lösung noch 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Während des Kochens schieden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gelbe Krystalle ab, und nach dem Erkalten war die Flüssigkeit mit einer dicken Krystallschicht bedeckt. Diese krystallinische Masse wurde von der bräunlichen Lösung abfiltrirt und mit Wasser tüchtig ausgewaschen. Durch längeres Kochen der Substanz mit Thierkohle in alkoholischer Lösung und öfteres Umkrystallisiren erhielten wir das Phenacal-Benzamidin in weissen derben

¹⁾ Diese Berichte 34, 641 [1901].