

grünlichbraun gefärbt ist. Behandlung des Niederschlags wie beim Leukomethylenblau. Die bräunlichen, nadelförmigen Krystalle werden aus Chloroform umkrystallisiert und mit Petroläther gewaschen. Schwarzbraune, glänzende Nadelchen, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform, Ligroin und Benzol. Sie sind an säurefreier Luft gut haltbar. Schmp. 146—147°.

0.1311 g Sbst.: 0.2780 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1337 g Sbst.: 21.5 ccm N (22°, 719 mm).

C₁₆H₁₈N₄SO₂. Ber. C 58.19, H 5.45, N 16.97.

Gef. » 57.88, » 5.50, » 17.20.

Die von Gnehm¹⁾ angenommene Konstitution des Methylengrüns erfährt dadurch eine neue Bestätigung.

Wie erwähnt, läßt sich das Leukomethylenblau nicht nitrieren. Die Versuche wurden sowohl in Eisessig-Lösung, wie in einer solchen von konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen. Es ging jedesmal die Oxydation des Leukomethylenblaus der Nitrierung voran, auch dann, wenn man durch reichlichen Harnstoffzusatz jede Spur von salpetriger Säure entfernt hatte.

Bestimmung des bei der Reduktion von Methylengrün mit Phenylhydrazin abgespaltenen Stickstoffs:

0.5 g Sbst.: 35.4 ccm N (24°, 720 mm).

Ber. N 7.17. Gef. N 7.5.

München, Juli 1909. Chemisches Laboratorium von Dr. H. Weil.

25. P. Petrenko-Kritschenko und Joh. Schöttle: Über die Kondensation des Aceton-dicarbonsäureesters mit Aldehyden, Ammoniak und Aminen.

[VI. Mitteilung: Über die Tautomerie des α, α' -Diphenyl- γ -pyridon- β, β' -dicarbonsäureesters.]

(Eingegangen am 3. Januar 1910.)

In einer vorläufigen Mitteilung²⁾ war darauf hingewiesen worden, daß bei der Methylierung des α, α' -Diphenyl- γ -pyridon- β, β' -dicarbonsäureesters in alkalischer Lösung die Reaktion nach zwei Richtungen vor sich geht: man erhält erstens einen am Stickstoff methylierten Ester mit dem Schmp. 244°, welcher schon früher in unserem Laboratorium aus Acetondicarbonsäureester, Benzaldehyd und Methylamin erhalten worden war und bei der Verseifung eine Säure mit dem

¹⁾ Gnehm, Journ. f. prakt. Chem. [2] **76**, 471 u. ff.

²⁾ Diese Berichte **42**, 2024 [1909].

Schmp. 270° gibt¹⁾); ausserdem aber bildet sich noch eine niedrig schmelzende Fraktion mit dem Schmp. 125—130°, welche, wie die schon früher ausgeführte Analyse des Silbersalzes erwiesen hat, ein Gemisch der isomeren methylierten Säure und des sauren Esters derselben vorstellt.

Um letzteres Methylierungsprodukt in reinem Zustande zu erhalten, erwärmten wir das aus ihm erhaltene rohe Silbersalz mit Jodäthyl ungefähr 2 Stunden auf dem Wasserbade in der Annahme, so den neutralen Ester zu erhalten. Die Ätherifikation ergab jedoch eine schlechte Ausbeute an Ester, welcher Umstand uns zwang, einen anderen Weg zur Feststellung des Charakters der Substanz zu wählen, und zwar die Verseifung des Gemisches.

Schon früher war darauf hingewiesen worden, daß beim Erwärmen des bei 125—130° schmelzenden Gemisches mit starkem Alkali manchmal ein Säureprodukt ausgeschieden werden kann, welches unter Zersetzung bei 270° schmilzt. Dieser Schmelzpunkt fällt nun zusammen mit dem Schmelzpunkt der *N*-Methyl- α , α' -diphenyl- γ -pyridon- β , β' -dicarbonsäure, und in der vorläufigen Mitteilung sprachen wir die Vermutung aus, daß bei der Verseifung eine Isomerisation stattfindet und das Verseifungsprodukt identisch sei mit der oben erwähnten Säure. Jetzt jedoch nehmen wir unsere Annahme zurück, da es sich beim Vergleichen der betreffenden Substanzen herausgestellt hat, daß sie, der Krystallform nach, von einander verschiedene Verbindungen vorstellen. Welche Art Reaktion bei der Einwirkung von starkem Alkali vor sich geht, muß vorläufig noch unaufgeklärt bleiben wegen Mangel einer wenn auch nur einigermaßen erheblichen Menge von Versuchsmaterial.

Befürchtend, daß beim Erwärmen die Struktur der Substanz eine Veränderung erleiden könnte, führten wir die weiteren Verseifungsversuche des Produktes — Schmp. 125—130° — bei gewöhnlicher Temperatur aus, indem wir unser Gemisch im Laufe einiger Tage mit 7-proz. wäßriger Alkalilösung stehen ließen. Beim Ansäuern fällt eine in Wasser unlösliche Säure aus, welche nach der Krystallisation aus wasserhaltiger Essigsäure unter Zersetzung bei 240° schmilzt und bei erneuter Krystallisation den Schmelzpunkt nicht ändert. Die Säure krystallisiert in glänzenden, weißen, asbestförmigen Plättchen, welche $1\frac{1}{2}$ Moleküle Essigsäure enthalten.

0.0814 g Subst. verloren beim Trocknen bei 100° 0.0163 g.

$C_{20}H_{15}O_5N + 1\frac{1}{2} C_2H_4O_2$. Ber. $C_2H_4O_2$ 20.5. Gef. $C_2H_4O_2$ 20.0.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 3686 und 3687 [1909].

Die Analyse des bei 100° getrockneten, in Wasser schwer löslichen Silbersalzes ergibt, daß wir es mit einer zweibasischen Säure zu tun haben.

0.155 g Sbst.: 0.0597 g Ag.

$C_{20}H_{13}O_5Na_2$. Ber. Ag 38.3. Gef. Ag 38.5.

Das gleiche Resultat wurde auch beim Titrieren der bei 100° getrockneten Säure erhalten. Die Säure wurde mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH titriert. Zur Neutralisation von 0.1262 g waren 7.2 ccm erforderlich. Der Berechnung nach sind zur Neutralisation einer zweibasischen Säure $C_{20}H_{15}O_5N$ 7.2 ccm erforderlich. Dieser Versuch zeigt, daß die Säure beim Trocknen keine Zersetzung erleidet.

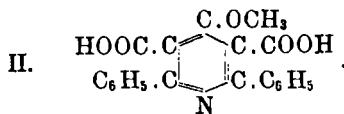
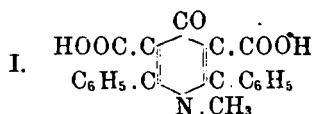
Ferner wurde auch noch die volle Analyse der getrockneten Säure ausgeführt.

0.1400 g Sbst.: 0.3525 g CO_2 , 0.0594 g H_2O . — 0.1406 g Sbst.: 5.2 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{20}H_{15}O_5N$. Ber. C 68.7, H 4.3, N 4.0.

Gef. » 68.6, » 4.7, » 4.2.

Es erweist sich somit, daß die Säure mit dem Schmp. 240° und die früher erhaltene, bei 270° schmelzende Säure isomere Verbindungen sind. Für letztere ist die Strukturformel I bewiesen; für erstere jedoch muß, als meist wahrscheinlich, Formel II angenommen werden:



Zwischen diesen Säuren existieren, außer dem Unterschiede im Schmelzpunkt, auch noch Unterschiede in anderen Eigenschaften. Die Säure mit dem Schmp. 270° fällt aus der Lösung in wasserhaltiger Essigsäure in Form von kleinen Körnchen aus, die ein Molekül Essigsäure enthalten.

0.2244 g Sbst. verloren beim Trocknen bei 100° 0.0346 g.

$C_{20}H_{15}O_5N + C_2H_4O_2$. Ber. $C_2H_4O_2$ 14.7. Gef. $C_2H_4O_2$ 15.5.

Die isomere, bei 240° schmelzende Säure jedoch krystallisiert unter diesen Bedingungen, wie schon früher erwähnt war, in Form von glänzenden, asbestförmigen Plättchen, welche $1\frac{1}{2}$ Moleküle Essigsäure enthalten. In wasserhaltiger Essigsäure löst letztere Säure sich bedeutend leichter, als die erstere.

Den isomeren Säuren entsprechen isomere Ester. Aus der Säure mit dem Schmp. 270° erhält man einen Äthylester mit dem Schmp. 244°. Bei der Ätherifikation der Säure mit dem Schmp. 240° vermittels Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz resultiert ein Ester, welcher, nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol, bei 229—230° schmilzt. Der Ester ist in Ammoniak unlöslich; dieser Umstand bestätigt die angenommene Struktur und weist darauf hin, daß im Mole-

kül die OH- und NH-Gruppe nicht vorhanden sind. Bei der Verseifung gibt der Ester wieder die Ausgangssäure mit dem Schmp. 240°.

Somit beweist unsere Untersuchung den tautomeren Charakter des α, α' -Diphenyl- γ -pyridon- β, β' -dicarbonsäureesters; dieser ist fähig, bei der Methylierung gleichzeitig Derivate des Keto-dihydro-pyridin-, und auch des Oxy-pyridin-Typus zu bilden.

Odessa, Universität.

26. J. Houben und Walter Brassert:
Über die Einwirkung von alkoholischem Chlorwasserstoff auf
***m*-Methylnitrosamin-benzoesäure.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. Januar 1910.)

Wie vor einiger Zeit gezeigt wurde¹⁾, verliert die *p*-Methylnitrosaminbenzoesäure unter dem Einfluß alkoholischen Chlorwasserstoffs ihre Nitrosogruppe, und es entsteht unter gleichzeitiger Veresterung des Carboxyls *p*-Methylaminobenzoesäureäthylesterchlorhydrat. Es war dies für uns der Weg gewesen, zur reinen *p*-Methylaminobenzoesäure zu gelangen. Da wir ein Verfahren gefunden haben, auf synthetischem Wege eine Reihe von sekundären, aromatischen Aminosäuren darzustellen, und oft Entscheidung zu treffen ist, ob die synthetisierten Säuren der *o*-, *m*- oder *p*-Reihe angehören, war es für uns von Wichtigkeit, auch die *m*-Methylamino-benzoesäure genau zu charakterisieren, und wir haben wieder den bei der Darstellung der *p*-Säure benutzten Weg gewählt, indem wir auf die *m*-Methylnitrosaminbenzoesäure alkoholischen Chlorwasserstoff einwirken ließen, um die Nitrosogruppe zu entfernen. Die hierzu benötigte *m*-Methylnitrosaminbenzoesäure konnten wir uns leicht durch Methylierung käuflicher *m*-Amidosäure mittels Methylsulfats und Nitrosierung verschaffen.

Ein besonderes Interesse hat für uns das Studium der Einwirkung alkoholischen Chlorwasserstoffs auf aromatische Nitrosaminverbindungen im Hinblick auf die O. Fischer-Heppsche Umlagerung, mit deren Untersuchung der eine von uns bereits seit einiger Zeit beschäftigt ist. Bekanntlich hat sich schon vor längerer Zeit Bridge²⁾ dahin geäußert, daß der erwähnte Prozeß nicht als ein intramolekular

¹⁾ J. Houben und Walter Brassert, diese Berichte **42**, 3742 [1909].

²⁾ Ann. d. Chem. **277**, 79.