Die entsprechende Aethylverbindung krystallisirt in langen Säulen und schmilzt bei 47°.

0.390 g Substanz lieferten 1.1386 g Kohlensäure und 0.2498 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	79.62	79.92 pCt.
H	7.11	7.08 »

Thiophosgen und Methoxyldesoxybenzoïn.
Phenylanisyldeaurin¹⁾.

Das Thiocarbonylderivat des Methoxyldesoxybenzoïns wurde wie seine schon beschriebenen Analogen dargestellt.

Es ist gleichfalls gelb gefärbt und zeigt in Chloroform gelöst die gleiche Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoll blauer Farbe.

0.1853 g Substanz ergaben 0.1593 g SO₄Ba.

	Gefunden	Ber. für C ₁₆ H ₁₂ O ₂ S
S	11.8	11.9 pCt.

Am Schlusse dieser Arbeit sei es mir gestattet, Hrn. Professor V. Meyer für seine gütigen Rathschläge bestens zu danken.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

448. Ernst Bischoff: Einwirkung von salpetriger Säure auf
Tetramethyldiamidobenzophenon.

(Eingegangen am 13. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilin Nitrosodimethylanilin, wobei der Stickstoff in die *p*-Stellung zur Amidogruppe tritt; dagegen wirkt salpetrige Säure auf Dimethyl-*p*-Toluidin, (in welchem die *p*-Stellung durch die Methylgruppe besetzt ist), nicht ein.

Es erschien daher von Interesse, zu untersuchen, wie sich in dieser Beziehung das Tetramethyldiamidobenzophenon, in welchem ja auch die *p*-Stellung zu den Amidogruppen nicht mehr frei ist, verhält.

¹⁾ Mit Anisyl bezeichne ich das Radical des Anisols, CH₃—O—C₆H₄, während das Radical der Anissäure, C₆H₄(OCH₃)CO, »Anisöl« heissen sollte.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer studirte ich daher die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Michler'sche Keton, und erlaube mir heute, die bisher gewonnenen Resultate dieser Untersuchung kurz mitzuthemen.

Ich hatte erwartet, dass, analog der oben erwähnten Thatsache, salpetrige Säure auf das Michler'sche Keton nicht einwirken würde. Meine Erwartung bestätigte sich aber nicht; vielmehr entstand ein schön krystallisirender Körper, der die Liebermann'sche Reaction zeigte.

Ich löste 10 g des Michler'schen Ketons in 25 g concentrirter Salzsäure, verdünnte die Lösung mit 50 g Wasser und liess hierzu langsam unter stetigem Umschütteln und guter, durch Glaubersalz und Salzsäure bewirkter Abkühlung etwas mehr als die berechnete Menge (1 Molekül) Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, fliessen. Die erhaltene Lösung wurde mit stark verdünnter Sodalösung neutralisirt, da auf Zusatz von concentrirter Soda die neue Base leicht verharzt. Der in gelben Flocken abgeschiedene Körper wurde abfiltrirt, mit verdünnter Sodalösung gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Ich erhielt ihn so in glänzenden goldgelben Blättchen, die bei 158—159° C. schmolzen.

Der Körper hat basische Eigenschaften, löst sich in verdünnter Salzsäure, fällt aber auf Zusatz von Wasser wieder aus.

Er ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, schwerer löslich in Aether. Er giebt bei Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure sofort eine intensiv grünblaue Lösung, beim Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Kalilauge die blaue Färbung der Liebermann'schen Reaction.

Die Analyse zeigte, dass nur ein Stickstoffatom in das Keton eingetreten ist und der neu entstandenen Verbindung die Formel $C_{17}H_{19}N_3O_2$ zukommt.

- I. 0.1781 g gaben 0.4484 g Kohlensäure — 0.1067 g Wasser.
- II. 0.1665 g gaben bei 757 mm Druck und 18.5° C. — 20.4 ccm Stickstoff.
- III. 0.1849 g gaben bei 750 mm Druck und 16° C. — 22.7 ccm Stickstoff.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{17}H_{19}N_3O_2$
C	68.66	—	—	68.68 pCt.
H	6.60	—	—	6.40 »
N	—	13.99	14.12	14.14 »

Um einige Aufklärung über die Constitution dieses Körpers zu erlangen, versuchte ich ihn zunächst zu reduciren und zwar mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Es resultirte ein in rauchender Salzsäure unlösliches Zinnsalz, welches auf Thon abgesaugt, ein schönes Krystallmehl bildete. Mit Wasser übergossen, liess es alles Zinn in Lösung gehen und gab glatt das Michler'sche Keton.

0.1135 g gaben bei 741 mm Druck und 20° C. —10.5 ccm Stickstoff.

Berechnet	Gefunden
für das Michler'sche Keton	
10.44	10.31 pCt.

Die eingehendste Prüfung erwies die vollständige Uebereinstimmung des Körpers mit dem Michler'schen Keton.

Nach den Beobachtungen, die van Romburgh bei der Nitrirung dieses Ketons gemacht, (er erhielt das Nitramin, unter Verdrängung zweier Methylgruppen), hatte es nahe gelegen, dem von mir erhaltenen Körper die Formel

zu geben. Dann hätte er bei der Reduction einen Körper von der Formel

liefern müssen, der möglicherweise dem Michler'schen Keton täuschend ähnlich sein könnte. Diese Annahme aber widerlegte ich durch die Analyse des Pikrats.

Ich vermischte die alkoholische Lösung des durch Reduction erhaltenen Ketons mit der berechneten Menge Pikrinsäure, ebenfalls in Alkohol gelöst. Das Pikrat schied sich in prächtigen orangefarbenen, radial gruppirten Prismen ab; ein Umkrystallisiren desselben war nicht nöthig, da es völlig rein erschien und bei 157° C. glatt schmolz, sich also durch den Schmelzpunkt schon mit dem von Fehrmann aus dem Michler'schen Keton und Pikrinsäure dargestellten und von ihm in diesen Berichten beschriebenen Pikrat identisch erwies.

Pikrinsäuregehalt des über Schwefelsäure getrockneten Pikrats.

Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$	
Pikrinsäure 46.08	46.05 pCt.

Vielleicht kommt dem von mir erhaltenen Nitrosokörper die folgende Constitutionsformel zu:

Eine solche Formel ergibt aufgelöst ein System von drei sechsgliedrigen Ringen, und ist daher a priori nicht unwahrscheinlich; sehr auffallend bleibt indessen die leichte Abspaltung der NOH-Gruppe, die bei der Reduction in Form von Ammoniak austritt. Es ist daher auch an die Formeln:

in welcher letzteren vielleicht ein sechsgliedriger Ring:

anzunehmen wäre, und ähnliche zu denken. Die letzte Formel ist die einzige, welche das dritte Stickstoffatom nicht mit dem Benzolkern in Verbindung annimmt und daher das Verhalten bei der Reduction am wenigsten räthselhaft erscheinen lässt.

Ich gedenke diese Formeln eingehend zu prüfen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.