54 O. Fischer: Zur Kenntnis des β -Methylanthracens.

Äther gewaschen wurden. Nach fünftägigem Stehen im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure war kein Pyridingeruch mehr nachzuweisen, jedoch trat dieser sofort beim Erhitzen der Substanz bei ca. 100° auf, so daß die Substanz schließlich alles Pyridin verliert.

0,1406 g (exsiccator trocken) gaben 5,45 ccm N bei 18° und 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{13}NO_4$:

N 4,23

Gefunden:

4,40 %.

β -Anthrachinoncarbonsaures Chinolin. Dieses Salz wurde genau so dargestellt wie das entsprechende Pyridinsalz. Es bildet weiße Nadeln, die mit Äther gewaschen wurden.

0,1482 g gaben 5,2 ccm N bei 19° und 743 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{15}NO_4$:

N 3,68

Gefunden:

3,95 %.

II. Über das Verhalten der p-Dimethylamino-orthobenzoylbenzoesäure und verwandter Substanzen gegen salpetrige Säure.

Mitbearbeitet von Hans Loewe.

Während die p-Nitrosobasen seit Entdeckung des Nitrosodimethylanilins bekanntlich eine außerordentlich umfassende Bearbeitung im Laboratorium und in der Fabrik gefunden haben, ist ein gleiches für entsprechende Orthonitrosobasen bisher nicht der Fall. Dies liegt an der schwierigen Zugänglichkeit der Orthonitrosoverbindungen.

Auf der Suche nach solchen bequemer zugänglichen o-Nitrosobasen wurde unsere Aufmerksamkeit auf die Arbeiten von H. Limpricht¹⁾ gelenkt. Darin werden verschiedene Nitrosoverbindungen erwähnt, die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilinphthaloylsäure (p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure) ferner auf deren Reduktionsprodukt p'-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure (von Limpricht Dimethylanilinhydrophthaloylsäure genannt), sowie auf Dimethylanilinphthalid entstehen sollen. Da die Kondensation des Phtalsäureanhydrids mit Dimethylanilin in der Parastellung zum Stickstoff verläuft, hätten diese Nitrosoverbindungen daher Orthonitrosokörper sein können. Deshalb wurden die Arbeiten von H. Limpricht

¹⁾ Ann. Chem. 300, 228 (1898).

von uns wieder aufgenommen. Dabei zeigte sich jedoch alsbald, daß diese Substanzen überhaupt keine Nitrosoverbindungen sind, sondern Nitrokörper, deren etwas schwierige Analyse offenbar H. Limpricht getäuscht hat. Die nach Limpricht dargestellten Substanzen aus p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure, sowie aus Dimethylaminobenzylbenzoesäure sind Nitrokörper, während bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilinphthalid neben einem Nitrokörper noch ein Nitrosamin entsteht, daß sich durch Austritt eines Methyls aus der Dimethylaminogruppe und Eintritt der Nitrosogruppe an dessen Stelle bildet. Angemerkt sei hier, daß auch das von E. Bischoff¹⁾ aus dem nach O. Fischer²⁾ gewonnenen Benzoyldimethylanilin (Dimethylaminobenzophenon) mit salpetriger Säure erhaltene Produkt keine Orthonitrosoverbindung sein kann, da es nach unseren Versuchen, wie auch nach der Analyse von Bischoff keine reine Substanz war und daher wie die obigen von Limpricht als Nitrosoverbindungen angesehene Körper aus der Literatur zu streichen ist.

Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure. Bildung von Nitrodimethylaminobenzoylbenzoesäure.

Genau entsprechend dem von H. Limpricht (a. a. O.) für die Gewinnung der sogenannten Nitrosodimethylanilinphthaloylsäure angegebenen Verfahren wurden zu der mit Eis gekühlten Lösung von 30 g Dimethylaminobenzoylbenzoesäure in 150 g stark verdünnter Salzsäure 7,7 g Natriumnitrit, in 50 g Wasser gelöst, in kleinen Anteilen unter gutem Umrühren hinzugegeben. Hierbei erfolgt sehr reichliche Ausscheidung des salzsauren Salzes der Dimethylaminobenzoylbenzoesäure, das hierdurch meist der Einwirkung der salpetrigen Säure entzogen wird, wodurch die Ausbeute an nitriertem Produkt sehr gering wird.³⁾ Infolge dieser Ausscheidung an salzsaurem Salz des Ausgangsmaterials ist daher die salpetrige

¹⁾ Ber. 22, 339 (1880).

²⁾ Ann. Chem. 206, 88 (1889).

³⁾ Die Ausbeute an nitriertem Produkt ist bedeutend besser, wenn man nicht in Salzsäure, sondern in verdünnter Schwefelsäure arbeitet, da das schwefelsaure Salz der Dimethylaminobenzoylbenzoesäure viel leichter löslich ist und sich daher der Reaktion weniger entzieht.

Säure in großem Überschuß vorhanden, obwohl nur ein Molekül zur Anwendung gelangte. Das Reaktionsgemisch wurde sodann unter Rühren 6 Stunden lang in Eiswasser stehen gelassen, der Niederschlag abfiltriert, dessen Filtrat mit Soda neutralisiert, wobei abermals Abscheidung stattfand. Die vereinigten Niederschläge trocknete man bei 50° und extrahierte sie mit absolutem Äther, wobei das salzsaure Salz des Ausgangsmaterials zurückblieb. Der ätherische Auszug wurde auf ein kleines Volum eingengt und der Krystallisation überlassen. So wurden spitze gelbe Prismen erhalten, die nach nochmaligem Krystallisieren aus wasserfreiem Äther den von Limpricht angegebenen Schmp. 164° zeigten. Der Körper gab nicht die Liebermannsche Nitrosoreaktion. Zur Analyse wurde bis zur Gewichtskonstanz im Toluolbad getrocknet.

- I. 0,1322 g gaben 0,2970 g CO_2 und 0,0546 g H_2O .
 II. 0,1550 g gaben 0,3485 g CO_2 und 0,0590 g H_2O .
 0,1394 g gaben 11,0 ccm N bei 15° und 742 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$:	Gefunden:	
		I.	II.
C	61,1	61,27	61,32 %
H	4,5		— %
N	8,9	9,0	„ .

Die Substanz ist also eine Mononitrodimethylaminobenzoylbenzoesäure. Ja es zeigte sich durch genauen Vergleich, daß die Substanz identisch ist mit dem Nitrokörper, den Limpricht später selbst¹⁾ aus der Dimethylanilinphthaloylsäure mittels Schwefelsäure und Salpetersäure gewann. Der von Limpricht gefundene Schmelzpunkt des Letzteren (165°) hätte schon damals zum Vergleich der beiden Substanzen Veranlassung geben müssen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Dimethylaminobenzylbenzoesäure (von Limpricht Dimethylanilinhydrophthaloylsäure benannt). Dem bei dieser Reaktion entstehenden Produkt vom Schmp. 133° erteilt Limpricht die Formel

er hielt sie also für eine Nitrosoverbindung. Wir erhielten dabei eine Nitroverbindung vom Schmp. 133° — 134° und eine

¹⁾ Ann. Chem. 307, 308 (1899).

zweite, die bedeutend höher schmilzt und vermuten, daß Limpricht keine reine Verbindung unter Händen hatte.

Wir stellten die Dimethylaminobenzylbenzoesäure sowohl nach dem Verfahren von Limpricht (Reduktion in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub) als nach dem Verfahren von Haller und Guyot¹⁾ (Reduktion mit Zinkstaub in verdünnter Natronlauge) dar, fanden aber, daß beide Methoden zeitraubend und umständlich sind und suchten daher nach einer bequemeren Darstellungsmethode. Diese fand sich durch Reduktion in saurer Lösung. 10 g Dimethylaminobenzoylbenzoesäure wurden in 200—300 g Eisessig gelöst und unter Zufügung von 1 ccm rauchender Schwefelsäure (50% Anhydridgehalt) mit Zinkstaub im Überschuß reduziert. Nach etwa 40—50 Minuten ist die Reduktion beendet. Wir fällten nun mit Wasser, setzten Kochsalz zu, lösten den abgeschiedenen Niederschlag in Soda und fällten die von etwas p-Dimethylanilinphthalid abfiltrierte Lösung mit Essigsäure unter Zusatz von Salz. Die Säure wurde bis zum konstanten Schmp. 173° aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug ca. 9 g.

Gemäß den von Limpricht für die Darstellung der Nitroso-dimethylanilinhydrophthaloylsäure gemachten Angaben²⁾ wurden 2 g Säure in 15 g 40 prozent. Salzsäure und 180 g Wasser gelöst, dann gut gekühlt, nach und nach mit 1,5 g Natriumnitrit, in 20 g Wasser gelöst, unter Kühlen mit Eis und kräftigem Schütteln versetzt. Nach mehrstündigem Stehen und Schütteln in Eiswasser hatte sich, wie Limpricht angibt, eine bräunliche, klebrige Masse eines salzsauren Salzes abgeschieden, das von der hellgelben Lösung getrennt und für sich behandelt wurde (ca. $\frac{1}{2}$ g). Die gelbe salzsaure Lösung enthielt das Hauptprodukt, das nach starkem Verdünnen mit Wasser nicht ausfiel, sondern erst beim Neutralisieren mit Soda einen schönen orangefarbenen Niederschlag gab ($1\frac{1}{2}$ g). Aus wenig Holzgeist, dem etwas Wasser zugesetzt war, wurde die Substanz in dicken, orangeroten, oft zolllangen zugespitzten Säulen vom Schmp. 133°—134° gewonnen. Die Substanz löst sich leicht in verdünnten Alkalien mit gelbroter Farbe, hellgelb in Mineral-

¹⁾ Compt. rend. 126, 125.

²⁾ Ann. Chem. 300, 238.

säuren; diese sauren Lösungen dissoziieren nicht beim Verdünnen mit Wasser. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0,1520 g gaben 0,3554 g CO₂ und 0,0778 g H₂O.

0,1366 g gaben 12,0 ccm N bei 18° und 731 mm.

Berechnet für C₁₆H₁₆N₂O₄:

C 64,0

H 5,4

N 9,4

Gefunden:

63,8 %

5,7 „

9,7 „ .

Die Substanz ist also kein Nitrosokörper, sondern Nitrodimethylaminobenzylbenzoesäure. Der oben erwähnte bräunliche Niederschlag, den Limpricht nicht getrennt behandelt hat, enthält ganz andere Substanzen. So dissoziiert er mit Wasser unter Abscheidung von orangegelben Flocken, die nach dem einmaligen Umkrystallisieren aus verdünntem Holzgeist kleine, orangegelbe Prismen vom Schmp. 126° ergaben, die sich aber schon beim mikroskopischen Befund als ein Gemenge ergaben. Beim Umkrystallisieren aus wenig Benzol stieg der Schmelzpunkt sehr stark, bis er bei ca. 180° einigermaßen konstant blieb. Die Substanz ist schwer zu reinigen. Die Liebermannsche Reaktion für Nitrosamine blieb aus. In starker Salzsäure löst sich der Körper fast farblos, das Salz dissoziiert aber leicht mit Wasser.

Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Dimethylanilinphthalid. Auch bei dieser Reaktion wurden von uns andere Resultate als von Limpricht erhalten. Das p-Dimethylanilinphthalid,

wurde gewonnen nach dem Verfahren von Haller und Guyot¹⁾, das wir etwas modifizierten. 10 g p-Dimethylamino-o-benzoylbenzoesäure wurden in wenig verdünnter Natronlauge unter Erwärmen gelöst, dann 250 ccm Wasser zugefügt und unter ständigem Erhitzen auf dem Wasserbade im Verlaufe von 2 Stunden mit 170 g 2prozent. Natriumamalgam nach und nach versetzt, indem wir, um die allzustarke Alkalinität zu verhindern, mit Essigsäure von Zeit zu Zeit neutralisierten. Zuletzt wurde vom Quecksilber abgossen und bis zur sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt. Der gebildete weiße Nieder-

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 19, 830.

schlag wurde mit warmer Natriumcarbonatlösung ausgezogen, um die Ausgangssäure bzw. die gebildete p-Dimethylaminobenzoessäure zu entfernen. Der nun verbleibende Rückstand wurde aus wenig Alkohol mehrmals umkrystallisiert, bis er bei 188° scharf schmolz. Da sich das p-Dimethylanilinphthalid sowohl in Wasser wie auch in Natriumcarbonatlösung nicht unbeträchtlich löst, ist es zweckmäßig, die Waschwässer einzudampfen und mit Kochsalz zu versetzen. So kann man eine Ausbeute von ca. 70% der Theorie erzielen.

Verfährt man nach Limprichts Angaben zur Darstellung des sogenannten Nitrosodimethylanilinphthalids¹⁾, so erhält man unschwer den dort erwähnten orangegelben, krystallinischen Niederschlag, der jedoch auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte, da er schon gegen 137° sinterte und erst gegen 150° zusammenschmolz, während Limpricht den Schmp. 157° angibt. Es zeigte sich alsbald, daß in unserem Falle ein Gemisch zweier Körper vorlag, die durch Krystallisation schwer zu trennen sind. Da das Gemisch die Liebermannsche Nitrosoreaktion sehr schön gab, so lag die Vermutung nahe, daß es ein Nitrosamin als Beimengung enthalte. Daher wurde in folgender Weise getrennt: 5 g des orangegelben Rohprodukts wurden gut gepulvert, unter Rühren mit 20 prozent. Salzsäure digeriert, hierbei ging der größte Teil der Substanz in Lösung, während ein noch etwas verunreinigtes Nitrosamin zurückblieb, das nun unscharf zwischen 157° — 162° schmolz. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in wenig Eisessig gelöst, dann konzentrierte Salzsäure zugesetzt und durch allmähliches Zusetzen von Wasser wieder abgeschieden, dabei bleiben kleine Mengen der basischen Verunreinigung im Säuregemisch. Der nun erhaltene Niederschlag wurde nun aus Methylalkohol krystallisiert, woraus schöne, schwach gelbe Nadeln oder Prismen vom Schmp. 175° gewonnen wurden. Die Substanz zeigte sehr schön die Liebermannsche Reaktion. Sie ist als Nitrosomonomethylanilinphthalid,

¹⁾ Ann. Chem. 300, 235 (1898).

zu betrachten. Es entsteht, wie leicht einzusehen, durch Abspaltung einer Methylgruppe aus dem Dimethylanilinphthalid und Ersatz derselben durch NO.

0,1728 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,4265 g CO₂ und 0,0711 g H₂O.
0,1116 g gaben 10,2 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₃ :		Gefunden:
C	67,1	67,3 %
H	4,5	4,6 „
N	10,50	10,33 „ .

Aus 5 g des oben erwähnten Rohgemisches wurden etwa 1,5 g dieses Nitrosamins gewonnen, das Hauptprodukt (3,3 g), das in Salzsäure löslich ist, erwies sich als Nitrodimethylanilinphthalid, das bei 157° schmolz, also den von Limpricht für das Nitrosodimethylanilinphthalid angegebenen Schmelzpunkt besitzt. Es wurde aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak oder Soda abgeschieden und aus Methylalkohol in schönen, glänzenden, dünnen, orangeroten Blättchen rein erhalten. Es ist schwer löslich in Äther, Ligroin und Petroläther, wenig löslich in kaltem Benzol, leichter in Alkohol oder Holzgeist und gibt keine Liebermannsche Reaktion.

0,1665 g gaben 0,3941 g CO₂ und 0,0726 g H₂O.
0,1364 g gaben 11,4 ccm N bei 17° und 746 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₄ :		Gefunden:
C	64,40	64,56 %
H	4,7	4,9 „
N	9,4	9,66 „ .

III. Über die Einwirkung von p-Nitrosobasen auf Hydrazine.

Mitbearbeitet von W. Johannes.

Bekanntlich wirken die Hydrazine sehr verschieden auf die p-Nitrosobasen (p-Nitrosanilin, p-Nitrosodimethylanilin usw.) ein. Während Hydrazinsalze als kräftige Reduktionsmittel leicht bis zu den betreffenden Aminobasen (p-Phenylendiamin usw.) führen, wirken Phenylhydrazine entweder als schwache Reduktionsmittel, indem sie zu Azoxy- und Azokörpern führen, oder es bilden sich Zwischenprodukte. Es kommt hierbei darauf an, ob man in neutraler oder saurer Lösung arbeitet. Beim Behandeln mit Phenylhydrazin, asym. Methylphenylhydrazin usw. entstehen in schwach saurer Lösung interessante Produkte einer