

### 433. S. Gabriel und Rudolf Meyer: Ueber einige aus der Dinitrophenyllessigsäure darstellbare Verbindungen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXI.)

(Vorgetragen von Hrn. S. Gabriel.)

[II. Mittheilung.]

#### 1. Nitrosooxindol.

Die aus dem *p*-Amidooxindol durch Amylnitrit erhältliche, am Schluss unserer ersten Abhandlung<sup>1)</sup> erwähnte Diazoverbindung  $C_8H_5N_4O_2Cl$ <sup>2)</sup> hat sich durch ihr Verhalten als das Chlorid des *p*-Diazonitrosooxindols,  $(4) Cl.N:N.C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH(NO).CO \\ NH \end{array} \right. (1) (2)$  erwiesen. Sie giebt nämlich, wie weiter unten gezeigt werden soll, mit Alkohol gekocht, Nitrosooxindol, Stickstoff u. s. w. Was zunächst die Gewinnung der Diazoverbindung angeht, so verfährt man vortheilhaft nach folgender Vorschrift, bei welcher im Gegensatz zu unserer früheren Angabe die Anwendung von Aether vermieden ist: 4.5 g Amidooxindolchlorhydrat werden in 15 g Wasser, 100 g Alkohol und 20 g Salzsäure (spec. Gew. = 1.13) unter gelindem Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten, ehe die Ausscheidung von Krystallen erfolgt, mit 10 g Amylnitrit vermischt: sofort gesteht die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von goldgelben resp. braungelben Nadeln, je nachdem man mehr oder weniger reines Chlorhydrat in Anwendung gebracht hatte; die grosse Menge freier Salzsäure ist erforderlich, wenn man nicht statt der krystallinischen eine amorphe, dunkelbraune Fällung eintreten sehen will. Die Diazoverbindung wird durch Filtration und Auswaschen mit starkem Alkohol von anhaftender Mutterlauge befreit.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 832 f.

<sup>2)</sup> loc. cit. 833 Zeile 3 v. o. lies  $C_8H_5N_4O_2Cl$  statt  $C_8H_5N_4Cl$ .

<sup>3)</sup> Anmerkung. Wenn man das höhere Homologe des *p*-Amidooxindols, nämlich das *p*-Amidohydrocarbostyryl,  $NH_2.C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NH \\ CH_2.CH_2.CO \end{array} \right.$  (vgl. diese Berichte XII, 602), in analoger Weise behandelt, so entsteht keine Nitrosodiazoverbindung, sondern eine einfache Diazoverbindung:  $Cl.N_2.C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NH \\ CH_2.CH_2.CO \end{array} \right.$ , d. i. das Chlorid des *p*-Diazohydrocarbostyryls. Die angewandten Mengen waren 3.5 g Amidohydrocarbostyryl mit 10 g Salzsäure und 90 g Alkohol gelöst, dazu wurden 25–30 g alkoholischer (33 procentiger) Aethylnitritlösung gefügt und 100 g Aether zugemischt. Die Diazoverbindung schied sich in zackigen, gelben bis gelbbraunen Blättchen ab, welche beim Erhitzen verpuffen. Ihr Chlorgehalt betrug 17.32 pCt., berechnet für  $C_9H_8N_3ClO$  16.95 pCt.; bei der Zersetzung mit Wasser entwickelten sich 13.27 pCt. N; berechnet 13.37 pCt. Durch Zersetzung mit Alkohol wurde eine bei 161.5–162° schmelzende, sublimirbare Substanz (offenbar Hydrocarbostyryl, Schmp. 160°) erhalten. Auch beim Kochen mit Wasser sowie mit Bromwasserstoffsäure entstanden krystallinische Substanzen, deren Untersuchung begonnen ist.

Gabriel.

Wie bereits <sup>1)</sup> angedeutet, wird der Diazokörper von siedendem Alkohol nur langsam zersetzt; überdies verläuft die Reaction nicht sehr glatt; nach mehrfachen Versuchen erschien es uns zweckmässig, 2 g Diazoverbindung mit 5 g Salzsäure und 50 g Alkohol am Rückflusskühler zu erhitzen. Die Zersetzung ist beendet, wenn der Diazokörper in Lösung gegangen ist, wozu 1 — 2 Stunden gehören. Die gelbbraune Lösung wird darnach zur Trockniss verdampft, der bräunlichgelbe Rückstand mit heisser Natronlauge gelöst, wobei eine braunrothe Lösung entsteht, welche (eventuell nach zuvorigem Eindampfen) beim Erkalten braune bis gelbe Blättchen, resp. kurze, derbe, schief-abgestumpfte Säulchen, — die Natriumverbindung des Nitrosooxindols — liefert; die Krystalle werden abgesogen und durch Auflösen in wenig Wasser unter Zusatz von Natronlauge weiter gereinigt. Schliesslich wird aus der Lösung der Natriumverbindung mit Salzsäure das — noch unreine — Nitrosooxindol als gelber Brei ausgeschieden. Selbst durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser jedoch war kein ganz reines Präparat zu erzielen: denn man erhielt neben den goldgelben Nadeln, wie sie Baeyer beschreibt <sup>2)</sup>, stets amorphe Körner, und die Analysen zeigten ein Deficit von fast 1 pCt. Kohlenstoff. Bessere Resultate wurden erhalten, wenn man die Lösung des noch unreinen Körpers in siedendem Wasser mit etwa  $\frac{1}{2}$  Volumen Alkohol versetzt stehen liess, wobei ausschliesslich feine Nadeln ausfielen. Sie ergaben bei der Analyse:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_6N_2O_2$
C	58.60	—	59.26 pCt.
H	4.20	—	3.60 -
N	—	17.30	17.28 -

Die Substanz zeigt das von Baeyer beobachtete Verhalten: sie zersetzt sich beim Erhitzen, und ihre Auflösung in Wasser giebt mit Bromwasser versetzt eine hellgelbe Fällung.

## 2. Derivate des Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzols.

Da wir zur weiteren Untersuchung des auf Seite 829 dieses Jahrganges beschriebenen Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzols  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagup \\ CH_2NO \end{smallmatrix}$  grösserer Mengen Substanz bedurften, so erschien es wünschenswerth, die Verluste möglichst einzuschränken, welche man bei den 4 Operationen, in denen sich die Umwandlung der Phenylelessigsäure in Nitrosomethyl-nitrobenzol vollzieht, erleidet. Bei vorsichtigem Arbeiten wurden folgende Ausbeuten erzielt: 10 g Phenylelessigsäure mit 60 g rauchender Salpetersäure und 60 g Schwefelsäure (vgl. Seite 826) behandelt und

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 140, 1 ff.

dann in 250 g Wasser gegossen, gaben eine Fällung, welche nach dem Erkalten abfiltrirt, durch Waschen mit (200 g) Wasser bis auf Spuren von anhaftender Schwefelsäure befreit und getrocknet 10.75 g Dinitrosäure = 65 pCt. der theoretischen Menge betrug. Daraus wurden durch Kochen mit 60 g starken Schwefelammoniums 7.3 g Amidonitrosäure (78 pCt.) erhalten (vgl. Seite 824). Letztere braucht nach der Ausfällung mit Salzsäure nur abfiltrirt nicht ausgewaschen zu werden. Durch Umwandlung der vorstehenden Menge Amidonitrosäure in die Nitrosodiazoverbindung,  $C_7H_5N_4ClO_3$ <sup>1)</sup>, resultirten 5.5 g d.h. 65 pCt. der theoretischen Menge. Die endliche Ueberführung der Diazoverbindung in das Nitrosomethylnitrobenzol erfolgte derart, dass man kleine Portionen in siedenden, 99.5procentigen Alkohol eintrug und jedesmal vor weiterem Zusatz die Auflösung und das Aufschäumen sich beenden liess. Die Reinigung des nach Verdunsten des Alkohols verbleibenden, rohen Nitrosomethylnitrobenzols geschah, wie auf Seite 828 angegeben, und es wurden auf diese Weise 2.5 g = 62 pCt. oder, wenn man auf die ursprünglich angewandten 10 g Phenylessigsäure bezieht, 20 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten, mit anderen Worten, bei den 4 Operationen zusammen gehen 80 pCt. des Ausgangsmaterials verloren.

Die Oxydation des Nitrosomethylnitrobenzols mittelst Kaliumbichromatlösung liefert, wie früher gezeigt wurde, *o*-Nitrobenzaldehyd. Wir haben weiter gefunden, dass auch andere Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat und Ferrisulfat in gleichem Sinne wirken, und haben uns zur Aufgabe gemacht, die neben dem Nitrobenzaldehyd auftretenden Producte zu bestimmen, um einen Einblick in den Mechanismus der Reaction zu gewinnen.

Da wir alsbald erkannten, dass bei der Oxydation ein Gas entwickelt wird, so mussten wir darauf bedacht sein, selbiges nach Qualität und Quantität zu bestimmen. Wir bedienten uns zur Entwicklung und Aufsammlung des Gases einer Vorrichtung, wie sie Donath<sup>2)</sup> anwandte, als es sich um die Bestimmung der bei Oxydation des Hydroxylamins entstehenden Gase handelte. Ein Kolben mit doppelt durchbohrtem Gummipfropfen enthielt das Oxydationsmittel, eine Lösung von saurem Ferrisulfat; die eine Bohrung

<sup>1)</sup> Es empfiehlt sich, die Amidonitrosäure (1 Theil) mit den 12 Theilen concentrirter Salzsäure nur zu verreiben und nicht zu erhitzen (vgl. Seite 826), weil man letzterenfalls leicht ein dunkelrothgefärbtes Diazoprodukt erhält, welches nach der Zersetzung mit Alkohol schwärzlichbraune, wenig krystallinische Massen giebt; dieselben enthalten neben dem gewünschten Nitrosomethylnitrobenzol nicht unbedeutende Mengen von *o*-Nitrobenzaldehyd, schwer zu entfernende Harzmengen und ausserdem etwas *o*-Nitrobenzaldehyd, welcher durch Destillation mit Wasserdampf mit etwas Oel gemischt von den übrigen Substanzen abgetrennt werden kann. Der Aldehyd ist offenbar durch secundäre Reaction aus einem Theil des Nitrosomethylnitrobenzols entstanden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 767.

durchsetzte luftdicht ein Glasstab, welcher unten umgebogen in einem mit Platindrahtöse versehenen Glaseimerchen die abgewogene Menge (0.219 g) Nitrosomethylnitrobenzol über dem Flüssigkeitspiegel schwebend erhielt. In der zweiten Bohrung stak eine Gasentwicklungsröhre. Um nun zunächst die Luft aus dem Kolben und der Röhre zu vertreiben, wurde die Eisensulfatlösung einige Zeit am Sieden erhalten, bis die aus der Röhre austretenden Dämpfe sich als vollkommen von Wasser absorbierbar erwiesen. Dann wurde das freie Ende der Gasentbindungsröhre unter die Oeffnung eines mit Quecksilber gefüllten, umgestülpten, graduirten Sammelrohres gebracht, dessen oberes Ende in eine feine, oben zugeschmolzene Capillare auslief. Senkte man jetzt durch Hinunterschieben des Glasstabes die Substanz in die Oxydationsmischung, so wurden die bei Reaction entstehenden Gase durch den Wasserdampf in das Sammelrohr getrieben, während sich gleichzeitig eine Schicht Wassers über dem Quecksilber ansammelte. Als kein permanentes Gas mehr überging, wurde das Entwicklungsrohr aus dem Sammelrohr entfernt, letzteres 24 Stunden unter wiederholtem Schütteln stehen gelassen und darnach folgende Notirungen gemacht:

	Ablesungen am Sammelrohr	Temperatur	Barometerstand
Wassermeniskus . . . . .	103.9 mm		
Quecksilbermeniskus im Rohr	147.0 -	23.9°	0.7638 m
- in der Wanne	226.6 -		

Bis zu dem Theilstrich 103.9 fasste das Sammelrohr 8.532 ccm, wonach sich mithin das Volumen des nicht absorbirten Gases bei 0° und 760 mm Druck zu 6.80 ccm ergibt. Das Volumen des vom Wasser absorbirten Gasantheils zu bestimmen war erst möglich, wenn man ausser dem Volumen des absorbirenden Wassers — es betrug 15 ccm — die substanzielle Natur des Gases ermittelt hatte. Zu dem Ende wurde das Gas zunächst in ein Bunsen'sches Absorptionsrohr übergefüllt, indem man das Sammelrohr in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder herabpresste, die capillare Spitze mit Gummischlauch und capillarem Ableitungsrohr, beide mit Quecksilber gefüllt, verband, dann die Spitze im Gummischlauch mit einer Zange abbrach, worauf die Gase in ein über das freie Ende des Ableitungsrohres übergestülptes, mit Quecksilber gefülltes Absorptionsrohr übertraten.

Absorptionsversuche mit Kalihydrat resp. Ferrosulfat erwiesen das Gas als frei von Kohlensäure und Stickoxyd. Ein Theil des Gases wurde ins Eudiometer übergefüllt und analysirt:

	Volumen	Temp.	Druck	Volumen bei 0° u. 1 m Dr.
Angewandtes Gas . . . .	111.14	24.5°	0.1841	18.78 (a)
Nach Zul. von Wasserstoff	250.40	24.5°	0.3252	74.73 (b)
Nach Explosion . . . .	213.74	24.6°	0.2887	56.61 (c)
Nach Zul. von Luft . . .	400.84	24.6°	0.4748	174.60 (d)
Nach Explosion . . . .	322.64	24.6°	0.3980	117.80 (e)

Da auch in dem nach der letzten Explosion verbleibenden Gasgemisch keine Kohlensäure nachweisbar war, so darf das angewandte Gas als absolut kohlenstofffrei angesehen werden.

Aus obigen Zahlen ergibt sich als Anfangsvolumen  $V = a = 18.78$ , als das bei der Verbrennung verschwundene Volumen  $C = b - c = 18.12$  und als rückständiges Stickstoffvolumen  $S =$

$$c - \frac{2}{3} (d - e) = 18.72.$$

Bezeichnen wir die in der Volumeneinheit des Gases enthaltenen Volumina Sauerstoff mit  $Z$ , die Volumina Stickstoff mit  $N$ , so ergibt sich nach der Formel<sup>1)</sup>

$$Z = \frac{C + S - V}{2V} \quad \text{und} \quad N = \frac{S}{V}$$

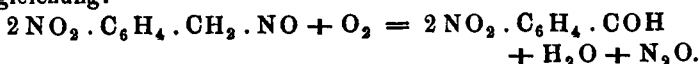
$$Z = 0.481; N = 0.997.$$

In 1 Volumen Gas sind daher enthalten:

Für Stickoxydul berechnet:

Volumen Sauerstoff	0.481	0.500
Volumen Stickstoff	0.997	1.000

Bei Oxydation von Nitrosomethylnitrobenzol durch Ferrisulfat ist somit reines Stickoxydul entstanden. Trägt man dem gleichzeitig auftretenden Nitrobenzaldehyd Rechnung, so ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



Sehen wir, ob die Gesamtmenge des entwickelten Stickoxyduls mit dieser Auffassung harmonirt.

Das nicht absorbierte Gas beträgt, wie oben gezeigt, 6.80 ccm; der absorbierte Theil berechnet sich nach der Formel<sup>2)</sup>

$$g = \frac{\alpha h P}{760},$$

wobei für  $\alpha$  der Absorptionscoefficient des Stickoxyduls<sup>3)</sup>

$$\text{bei } 23.9^\circ = 0.61198,$$

für  $h$  die absorbirende Wassermenge = 15 ccm,

für  $P$  der Druck bei der Absorption = 0.6589 m

einzusetzen ist. Hiernach ergibt sich  $g = 7.96$  ccm (bei  $0^\circ$  und 0.760 m Druck).

Es beträgt also die Gesamtmenge des aus 0.219 g Nitrosomethylnitrobenzol entwickelten Stickoxyduls  $6.8 + 7.96 = 14.76$  ccm; die Gleichung verlangt: 14.72 ccm.

<sup>1)</sup> Vgl. Bunsen, gasom. Methoden. Braunschweig 1857. p. 49.

<sup>2)</sup> Bunsen, l. c. p. 137.

<sup>3)</sup> Ibid. p. 168.

Zum Ueberfluss haben wir die Menge Sauerstoff direct bestimmt, welche bei der Oxydation des Nitrosokörpers zum Aldehyd verbraucht wird. Wir kochten zu dem Ende eine abgewogene Menge Substanz mit überschüssiger, eisenoxydulfreier Ferrisulfatlösung in einem schwach geneigten Kolben so lange, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr den stechenden Geruch des *o*-Nitrobenzaldehyds aufwiesen; alsdann wurde das gebildete Eisenoxydul durch Chamäleon gemessen. Es berechnet sich der nöthige Sauerstoff nach obiger Gleichung zu 9.64 pCt.; gefunden wurde 10.20 pCt.

Methylirtes Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NO})\text{CH}_3$ . Das Nitrosomethylnitrobenzol löst sich mit gelber Farbe in fixen Alkalien auf (vgl. S. 828 ff.). Da die Isolirung der dabei entstehenden, salzartigen Verbindungen, insofern sie sehr löslich und leicht zersetzlich sind, mit Schwierigkeiten verknüpft ist, so wurde die Gewinnung von alkylsubstituirten Producten versucht; es ergab sich, dass ein Wasserstoffatom des Nitrosokörpers durch Metalle resp. Alkylreste mit Leichtigkeit ersetzt werden kann.

Wenn man (2 Theile) Nitrosomethylnitrobenzol mit (1.2) Kalihydrat, (2.5) Methylalkohol und (8) Methyljodid ungefähr 1 Stunde bei  $100^\circ$  im geschlossenen Rohr digerirt, den Röhreninhalt, der eine braune, klare Flüssigkeit mit einem Bodensatz von Jodkalium darstellt, auf dem Wasserbade eindunstet und durch den Rückstand Wasserdampf leitet, so gehen farblose Oeltropfen über, welche bald erstarren. Durch Umkrystallisiren erhält man die Substanz in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $58^\circ$ ; sie löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, nur schwierig selbst in heissem Wasser. Zweimal mit Wasserdämpfen übergetrieben ergab sie bei der Analyse:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$
C	53.50	53.25	53.33
H	4.63	5.06	4.44.

Der Körper ist begreiflicherweise im Gegensatz zum Nitrosomethylnitrobenzol nicht mehr in Alkalien löslich.

Da nach der oben angegebenen Reaktionsgleichung bei der Oxydation 2 Moleküle des Nitrosomethylnitrobenzols in Wirkung treten, so hielten wir es für zweckmässig, durch eine Dampfdichtebestimmung (nach V. Meyer) zu untersuchen, ob die Molekulargrösse der Substanz vielleicht doppelt so gross zu normiren sei. Wir wählten der grösseren Flüchtigkeit halber die vorliegende Methylverbindung; allein es zeigte sich, dass diese bei der innegehaltenen Temperatur ( $310^\circ$ ; siedendes Diphenylamin) sich langsam zersetzt: denn einerseits kam die Gasentwicklung nicht völlig zur Ruhe, andererseits waren nach beendetem Versuch die das Glasgefäss überziehenden Krystalle der Substanz schwach

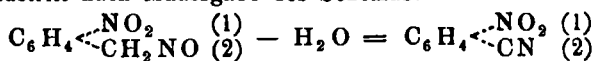
gebräunt. Trotzdem zeigt die gefundene Zahl  $D = 5.59$  noch eine solche Annäherung an die theoretische Dichte für  $C_8H_8N_2O_3 = 6.23$ , dass wohl auf die einfache Formel des Nitrosomethylnitrobenzols geschlossen werden darf.

Das Verhalten des Nitrosomethylnitrobenzols gegen Essigsäureanhydrid wurde geprüft, um zu erkennen, ob sich das bewegliche Wasserstoffatom des Nitrosokörpers wie durch Methyl (resp. Metalle), so auch durch eine saure Gruppe, Acetyl, ersetzen lasse. Zu dem Ende wurde ein Gemisch von 1 Theil Nitrosomethylnitrobenzol, 10 Theilen Acetanhydrid und 0.5 Theilen trocknen Natriumacetats 20—25 Minuten am Rückflusskühler erhitzt und dann mit siedendem Wasser gelöst; nach dem Erkalten schieden sich seidenglänzende, haarförmige, häufig verzweigte Nadeln aus, welche bei  $109-110^\circ$  schmolzen und in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht, in Wasser und Petroleumäther schwieriger löslich waren.

Die Verbrennungen führten zu folgenden Werthen:

	I	II	III	Berechnet
C	56.80	56.89	—	56.76 pCt.
H	3.24	3.11	—	2.70 -
N	—	—	19.23	18.92 -

Die berechneten Zahlen entsprechen der Formel  $C_7H_4N_2O_3$ , welche sich von der Formel des Ausgangsproductes,  $C_7H_6N_2O_3$ , durch den Mindergehalt der Elemente  $H_2O$  unterscheidet. Wenn der Wasseraustritt nach Maassgabe des Schemas:



stattgefunden hat, so muss *o*-Nitrobenzonitril entstanden sein; und in der That stimmt die vorliegende Substanz nach der Beschreibung mit dem Nitril überein, welches Baerthlein<sup>1)</sup> durch Entwässern von *o*-Nitrobenzamid gewann.

Die gleiche Verbindung bildet sich übrigens, wenn man die Einwirkung von Acetanhydrid ohne Zugabe von Natriumacetat vor sich gehen lässt; im letzteren Fall konnten aus den Mutterlaugen vom Nitrobenzonitril niedriger schmelzende Krystallfractionen gewonnen werden; ob darin unreine Substanz oder vielleicht die erwartete Acetylverbindung vorliegt, bleibt zu untersuchen.

Reduction des Nitrosomethylnitrobenzols. Durch Einwirkung von Natriumamalgam liessen sich bis jetzt keine fassbaren Verbindungen (ausser Ammoniak) erhalten. Wohl aber lieferte die Behandlung des Nitrosomethylnitrobenzols mit Schwefelammonium

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1713.

glatt und leicht ein gut definirtes Reductionsproduct; es genügt, die Nitrosoverbindung mit starkem Schwefelammonium zu erwärmen, bis die bald eintretende Reaction aufgehört hat, und dann zu kochen, bis der Ueberschuss des Ammoniumsulfids verjagt ist, und der ausgeschiedene Schwefel sich zu kompakten Massen vereint hat<sup>1)</sup>. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten farblose, flache, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 132—133° ab, welche in Alkohol, Aether, Eisessig und Schwefelkohlenstoff leicht, in kaltem Wasser, Benzol und Petroleumäther schwer löslich sind. Die Substanz sublimirt langsam bereits auf dem Wasserbade in glänzenden Nadeln. Die Ergebnisse der Analyse lassen erkennen, dass bei der Reduction die Nitro- in die Amidogruppe übergegangen, mithin Nitrosomethyl-o-amidobenzol,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NO}$ , entstanden ist.

	I	II	III	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$
C	62.15	61.58	—	61.76 pCt.
H	5.94	6.04	—	5.88 -
N	—	—	20.74	20.59 -

Die Substanz löst sich leicht in Säuren. Ausserdem besitzt sie die Fähigkeit sich mit kaustischen Alkalien zu verbinden und verliert, wie das Nitrosomethylnitrobenzol, diese Eigenschaft, wenn man einen Alkylrest in die Methylnitrosogruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{NO}$  einführt. Zur Methylierung werden 0.8 Theile der Amidoverbindung mit (2) Jodmethyl, (1) Kalihydrat und (5) Methylalkohol in derselben Weise, wie es beim Nitrosomethylnitrokörper angegeben ist, behandelt; das mit den Wasserdämpfen übergehende, eigenthümlich riechende, schwach gelbliche Oel bleibt (wenigstens bei Zimmertemperatur) flüssig. Es ist eine deutlich ausgesprochene Base; ihr in concentrirter Salzsäure schwer lösliches, in kurzen, dicken, schief abgestumpften Prismen oder rhomboëderähnlichen Krystallen auftretendes Chlorhydrat ergab im Vacuum getrocknet einen Chlorgehalt von 19.21 pCt.; es berechnen sich 19.03 pCt. Chlor für die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ , so dass mithin das Oel als methyliertes Nitrosomethyl-o-amidobenzol,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NO})\text{CH}_3$ , angesprochen werden kann.

Die Zusammensetzung des methylierten Productes wurde ferner durch die Analyse seiner Acetylverbindung controllirt. Letztere zu erhalten, braucht man das Oel nur 1 Minute mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid zu erhitzen und dann die Masse mit siedendem Wasser zu lösen. Nach dem Erkalten scheiden sich farblose, flache, rectanguläre Säulen aus, welche, in den üblichen Lösungsmitteln leicht

<sup>1)</sup> Während des Kochens nimmt man einen eigenthümlichen, süsslichen Geruch wahr, welcher auch bei anscheinend reinem Ausgangsmaterial auftritt und daher wahrscheinlich durch einen in einer Nebenreaction gebildeten Körper veranlasst wird.



löslich, bei 109° schmelzen. Ein Blick auf die folgenden Zahlen zeigt, dass methylirtes Nitrosomethyl-*o*-acetamidobenzol,

$C_6H_4 \leftarrow \begin{matrix} NH \cdot COCH_3 \\ CH(NO)CH_3 \end{matrix}$  vorliegt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_2$
C	62.36	62.50 pCt.
H	6.63	6.25 -

Die Substanz löst sich weder in Säuren noch in Alkalien.

Lässt man Essigsäureanhydrid (10 Theile) auf Nitrosomethylamidobenzol (1 Theil) selber 2—3 Minuten einwirken, so scheiden sich aus der erkaltenden wässrigen Lösung des Reaktionsgemisches breite, schief abgestumpfte Nadeln vom Schmelzpunkt 127.5—128.5° ab, welche leicht von den üblichen Lösungsmitteln, schwieriger von Petroleumäther und kaltem Wasser aufgenommen werden. Die neue Substanz ist ein Diacetylproduct, wie aus nachstehender Zusammenstellung erhellt.

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_7H_6N_2O(COCH_3)_2$	$C_7H_7N_2O(COCH_3)$
C	59.91	60.00	60.67 pCt.
H	5.81	5.45	5.62 -
N	13.27	12.73	15.73 -

In den Mutterlaugen des Diacetylkörpers scheint eine zweite und zwar in Säuren unlösliche, in fixem Alkali lösliche Verbindung enthalten zu sein. Das Diacetylproduct dagegen ist weder in Alkali noch in Säure löslich; darnach könnte man annehmen, dass sowohl das bewegliche Wasserstoffatom der Gruppe  $CH_2NO$  wie ein Wasserstoff der Amidogruppe durch je ein Acetyl ersetzt ist, dass also dem bei 127.5

—128.5° schmelzenden Körper die Formel  $C_6H_4 \leftarrow \begin{matrix} NH \cdot COCH_3 \\ CH(NO)COCH_3 \end{matrix}$  zukommt. Von einer Verbindung, welche beide Acetylgruppen am Stickstoff der Amidogruppe gebunden enthielte, also nach der Formel  $NO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(COCH_3)_2$  constituirte wäre, müsste man erwarten, dass sie sich in Alkali löst, da das bewegliche Wasserstoffatom des Complexes  $CH_2NO$  noch intact ist. Letztere Auffassung hat aber auch insofern geringere Wahrscheinlichkeit, als bei der Acetylierung des methylirten Nitrosomethylamidobenzols, d. h. der Verbindung, in welcher ein Wasserstoff der  $(CH_2NO)$ -Gruppe bereits (durch Methyl) ersetzt ist, wie wir vorhin sahen, nicht zwei, sondern ein Acetyl aufgenommen wird. Zur endgültigen Entscheidung über die Constitution der Diacetylverbindung bedarf es indess weiterer Versuche.

Nachzuweisen, dass ein Wasserstoffatom des Complexes  $CH_2NO$  in einer der vorstehend beschriebenen Verbindungen durch Acetyl

ersetzt zu werden vermag, ist aber deshalb von Bedeutung, weil damit auf Anwesenheit eines Hydroxyls in dem Complex  $\text{CH}_2\text{NO}$  geschlossen werden könnte; im Vorhergehenden wurde Letzterer stets Nitrosomethyl genannt und  ${}^1(\text{CH}_2 \cdot \text{NO})$  formulirt, weil sich unsere Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2$  (Nitrosomethylnitrobenzol) anderen, eingehend untersuchten Nitrosokörpern im Verhalten an die Seite stellte <sup>1)</sup>. Wird aber die Gegenwart eines Hydroxyls im Complex  $\text{CH}_2\text{NO}$  dargethan und construirt man ihn:  ${}^1[\text{CH}:\text{N}(\text{OH})]$ , so haben wir es nicht mit Nitroso-, sondern mit Oximidverbindungen <sup>2)</sup> zu thun. Für die Entscheidung dieser Frage werden sich hoffentlich auch die in vorliegender Abhandlung beschriebenen methylyrten Nitrosomethylkörper verwerthen lassen, insofern sich es sich bei ihnen darum handelt, ob das eingeführte Methyl an Stickstoff oder an Kohlenstoff gebunden ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

#### 434. S. Gabriel: Darstellung von *p*-Nitrophenylessigsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLXXII.]

Radziszewski <sup>3)</sup> hielt das Product, welches durch Nitriren der Phenylessigsäure gewonnen wird und bei  $114^\circ$  schmilzt, für *p*-Nitrophenylessigsäure. Bald nachdem von Baeyer <sup>4)</sup> die Anwesenheit der Orthoverbindung in jenem Nitroproduct durch Ueberführung in Oxindol, das Anhydrid der *o*-Amidophenylessigsäure, dargethan war, zeigte Maxwell <sup>5)</sup>, dass ein Gemisch von Para- und Orthosäure vorliegt, indem er bei der Oxydation *p*- und *o*-Nitrobenzoesäure auffand und constatirte, dass Gemenge der beiden Nitrophenylessigsäuren bestimmte Schmelzpunkte besitzen. Ihm gelang es ferner, reine *p*-Nitrophenylessigsäure (Schmelzpunkt  $151^{0,5} - 152^\circ$ ) aus jenem Gemisch zu isoliren, indem er es in die Methyläther überführte, von denen die *p*-Verbindung die schwerer lösliche ist, während Bedson <sup>6)</sup> sich zu demselben Zwecke des schwerlöslichen Barytsalzes der Parasäure bediente.

Die Verseifung des Methyläthers erheischt aber grosse Vorsicht, und die aus dem Barytsalz abgeschiedene Säure muss noch durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 831.

<sup>2)</sup> Cfr. Meyer und Züblin, diese Berichte XI, 321.

<sup>3)</sup> Diese Berichte II, 209; III, 648.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XI, 582; XII, 1764.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XII, 1764.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XIII, 574.