

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 stellt <sup>1)</sup>. Wird aber die Gegenwart eines Hydroxyls im Complex  $\text{CH}_2\text{NO}$  dagegen und construirt man ihn:  $^1[\text{CH}:\text{N}(\text{OH})]$ , so haben wir es nicht mit Nitroso-, sondern mit Oximidoverbindungen <sup>2)</sup> zu thun. Für die Entscheidung dieser Frage werden sich hoffentlich auch die in vorliegender Abhandlung beschriebenen methylirten Nitrosomethylkörper verwerten 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 Nitrieren 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, dagegen war, zeigte Maxwell <sup>5)</sup>, dass ein Gemisch von Para- und Orthosäure vorliegt, indem er bei der Oxydation *p*- und *o*-Nitrobenzoësäure auffand und constatirte, dass Gemenge der beiden Nitrophenylessigsäuren bestimmte Schmelzpunkte besitzen. Ihm gelang es ferner, reine *p*-Nitrophenylessigsäure (Schmelzpunkt  $151^\circ,5 - 152^\circ$ ) 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, 881.

<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.

Umkristallisiren gereinigt werden; ich suchte daher, als ich grösserer Mengen der *p*-Nitrosäure bedurfte, nach einem bequemen Verfahren und glaube es in folgendem gefunden zu haben.

Wenn man 1 Theil Cyanbenzyl (Siedepunkt 229°; aus Cyankalium und Benzylechlorid) in etwa 9 Theilen rauchender Salpetersäure unter Abkühlung einträgt und dann in etwa 40 Theile Wasser eingiesst, so erhält man eine bald erstarrende Emulsion, welche abfiltrirt und einmal aus kochendem Alkohol umkristallisiert derbe, farblose Nadeln (ca. 0,6 Theile) vom Schmelzpunkt 116° liefert.

In den alkoholischen Mutterlaugen sind ungefähr 0,4 Theile weniger gut kristallisirender Substanz enthalten.

Der bei 116° schmelzende Körper ist mit Radziszewski's<sup>1)</sup> Nitrobenzylcyanid (Nitril der Nitrophenylessigsäure) (Schmelzpunkt 114°) identisch, und zwar liegt die Paraverbindung vor, wie aus folgenden Umsetzungen erhellt.

Wird der Nitrokörper mit einem grossen Ueberschuss von rauhender Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 100° einige Stunden digerirt, so erstarrt der Rohrinhalt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei von *p*-Nitrophenylessigsäure (Schmelzp. 149—152°).

Man kann die Umwandlung des Cyanids in die Carbonsäure auch in zwei Phasen verlaufen lassen: erhitzt man eine Lösung des Nitrobenzylcyanids in ca. 10 Volumina concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf 100° und giesst sie nach dem Erkalten in Wasser, so erhält man eine krystallinische Fällung, welche aus heissem Alkohol, worin sie mässig löslich ist, in langen Prismen vom Schmelzpunkt 190—192° anschießt und *p*-Nitrophenylacetamid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , darstellt; wird dies am Rückflusskühler mit rauhender Salzsäure solange gekocht, bis eine Probe, nachdem sie beim Erkalten erstarrt ist, sich beim Uebersättigen mit Ammoniak völlig löst, so ist die Ueberführung in *p*-Nitrophenylessigsäure vollendet.

Durch Reduction wird daraus die, wie auch Bedson angiebt, bei 199—200° schmelzende *p*-Amidophenylessigsäure erhalten.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 198.

---