

sich zweckmässig eines Trichters, um die trockne Wandung der Kugel nicht zu benetzen, und schüttelt erst nach vollendeter Auffüllung um.

Die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. hat sich bereit erklärt, Messkolben dieser Form in sachgemässer Ausführung zu liefern; von mir speciell sind Kolben vom Inhalt 1 L, 500, 200, 100 ccm erprobt. Der Preis dieser Kolben stellt sich um ein geringes höher als bei der bisherigen Form.

Greifswald. Universitäts-Laboratorium.

---

389. C. Häussermann und Eugen Bauer: Ueber einige Abkömmlinge des Phenyläthers.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 8. August.)

Das in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> skizzirte Verhalten des Chlornitrobenzols zu einzelnen Phenolaten ist von uns in der Zwischenzeit weiter studirt worden und beschreiben wir im Nachstehenden die hierbei erhaltenen Producte sowie den gelegentlich hergestellten *p*-Oxyphenyläther.

2.4'-Dinitrophenyläther. Beufs Gewinnung dieser Verbindung wird das aus *p*-Chlornitrobenzol und *o*-Nitrophenolkalium bei 140° sich bildende, stark gefärbte Reactionsproduct mit Wasserdampf behandelt und dann im Vacuum destillirt, worauf man das Uebergangene wiederholt aus Eisessig und schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8N_2O_5$ .

Procente: C 55.38, H 3.08, N 10.80.

Gef. " " 55.39, " 3.20, " 11.05.

Der 2.4'-Dinitrophenyläther bildet lange weisse Nadeln, welche bei 103.5° schmelzen und sich in dem ca. 210fachen Gewicht Alkohol von 17.5° oder in dem 5.5fachen Gewicht siedenden Alkohols lösen<sup>2)</sup>.

Behandelt man den Aether in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure, so geht er in ein Chlorhydrat über (Gef. Cl 25.4 pCt. Ber. für  $(C_6H_4N_2)_2O \cdot 2HCl$ : 26.0 pCt.), aus dessen wässriger Lösung durch Ammoniak eine Base vom Schmp. 78 — 80° gefällt wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1446.

<sup>2)</sup> Diesen Dinitrophenyläther konnten wir aus dem Product der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf den Phenyläther nicht isoliren, wogegen es unschwer gelang, das früher beschriebene Isomere vom Schmp. 143.5° in reiner Form abzuscheiden.

**2.2'-Dinitrophenyläther.** Das in analoger Weise aus *o*-Chlor-nitrobenzol und *o*-Nitrophenolkalium gewonnene Präparat bildet aus Alkohol krystallisiert derbe weisse Nadeln, welche bei 114.5° schmelzen.

Analyse: Gef. Procente: C 55.02, H 3.10, N 11.05.

1 Th. Substanz erfordert circa 150 Th. Alkohol von 20° oder 3.8 Th. kochenden Alkohol zur Lösung. Durch Reduction in saurer Lösung entsteht ein Diamin, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

***p*-Nitrophenyläther-*p*-oxybenzoësäure.** Diese Verbindung wird erhalten, indem man Dikalium-*p*-oxybenzoat<sup>1)</sup> bei 160° unter beständigem Umrühren in die mehrfache Menge *p*-Chlornitrobenzol einträgt, worauf man die Temperatur sehr allmählich erhöht und schliesslich circa 6 Stunden lang auf 235° anhält. Dann nimmt man die Schmelze in verdünnter Natronlauge auf, filtrirt von dem nicht in Reaction getretenen Chlornitrobenzol ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure. Die hierdurch ausgefällte Aethersäure wird abgesaugt, gewaschen und nach dem Trocknen aus kochendem Alkohol umkristallisiert, wodurch sie in Form kleiner farbloser Prismen erhalten wird.

Analyse: Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub>.

Procente: C 60.23, H 3.48, N 5.41.

Gef.      »      » 60.40, » 3.71, » 5.7.

Die *p*-Nitrophenyläther-*p*-oxybenzoësäure, NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH, schmilzt bei 236 — 237°. Sie ist in Wasser unlöslich und löst sich nur schwer in heissem Alkohol, Aether und Chloroform.

Das aus der freien Säure und Baryumcarbonat erhaltene Baryumsalz (Ber. Ba 20.98 pCt. Gef. 20.79 pCt.), krystallisiert aus der heissen wässrigen Lösung im wasserfreien Zustande.

Der Methylester (Ber. N 5.2 pCt. Gef. 5.2 pCt.), wird durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäuregas auf dem Wasserbad und Umkristallisiren des durch Wasserzusatz ausfallenden Productes aus Alkohol in Form verfilzter Nadelchen erhalten, welche bei 108 — 109° schmelzen und sich sehr leicht in Benzol lösen.

***p*-Aminophenyläther-*p*-oxybenzoësäure.** Erwärmst man die Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol einige Zeit auf dem Wasserbad und entfernt man dann aus der zuvor verdünnten und durch Erhitzen vom Alkohol befreiten Flüssigkeit das Zinn mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich beim Erkalten des eingeeigten Filtrats ein schwer lösliches Chlorhydrat ab. Aus

<sup>1)</sup> Das Dikaliumsalz der *p*-Oxybenzoësäure wurde durch Eintragen einer heissen, absolut-alkoholischen Lösung von 1 Mol. der Säure in eine solche von 2 Mol. Kaliumalkoholat, Absaugen der ausfallenden Salzmasse und Trocknen derselben auf dem Wasserbad, hergestellt.

der alkalischen Lösung des Chlorhydrats fällt Essigsäure die freie Amidosäure, welche nach dem Umkristallisiren aus Alkohol gelbliche, luftbeständige Blättchen darstellt.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{11}NO_3$ .

Procente: C 68.12, H 4.8, N 6.11.

Gef. » » 67.91, » 5.0, » 6.50.

Die *p*-Aminophenyläther-*p*-oxybenzoësäure  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$  schmilzt bei 193—194°. Sie löst sich sehr schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol und in Chloroform. Das Chlorhydrat (Cl Ber. für  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O} \cdot \text{COOH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  13.37 pCt., Gef. 13.21 pCt.) bildet schwach grau gefärbte, in kaltem Wasser wenig lösliche Schuppen.

Das Sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  Ber. für  $[(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O} \cdot \text{COOH} \cdot \text{NH}_2]_2\text{H}_2\text{SO}_4$  17.62 pCt., Gef. 17.78 pCt.) stellt ein krystallinisches Pulver dar, welches sich nur schwer in kaltem Wasser löst.

Das aus der freien Säure und Baryumcarbonat hergestellte Baryumsalz (Ba Ber. für  $[(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O} \cdot \text{NH}_2\text{COO}]_2\text{Ba}$  23.1 pCt., Gef. 22.9 pCt.) löst sich leicht in warmem Wasser und krystallisiert daraus in Form weißer Nadeln, während das sehr leicht lösliche Natriumsalz seiden-glänzende Krystallchen bildet.

Mit den gebräuchlichen Azo-Componenten, wie Resorcin, Salicylsäure, Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren liefert die Säure nach dem Diazotiren gelbe bis rothe Farbstoffe, welche von der Wolle aus saurem Bad aufgenommen werden.

*p*-Oxyphenyläther. Die Ueberführung des *p*-Aminophenyläthers in das entsprechende Phenol gelingt unschwer, wenn auch nicht verlustlos, durch Umkochen seiner mit überschüssiger Salzsäure und der berechneten Menge Nitrit versetzten Lösung. Das sich in Form eines schwarzen Oels ausscheidende Rohphenol wird durch Destilliren im Vacuum und darauffolgendes Umkristallisiren aus einem Gemisch gleicher Volumina Benzol und Petrolbenzin gereinigt. Schliesslich nimmt man das Product in heissem Wasser auf, aus welchem es sich beim Erkalten in Form sehr feiner weißer, verfilzter Nadelchen abscheidet.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}O_2$ .

Procente: C 77.42, H 5.38.

Gef. » » 77.28, » 5.60.

Der *p*-Oxyphenyläther schmilzt bei 84—85° und löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Wassers, in welchem er bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich ist. Die kalte wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Mit Diazobenzolchlorid liefert die alkalische Lösung einen braun-rothen Farbstoff.

Stuttgart, Chem.-technol. Lab. d. Techn. Hochschule.