

0.1367 g Sbst.: 0.2566 g CO<sub>2</sub>, 0.0610 g H<sub>2</sub>O. — 0.2033 g Sbst.: 0.3816 g CO<sub>2</sub>, 0.0880 g H<sub>2</sub>O. — 0.3353 g Sbst.: 11.0 ccm N (15°, 745 mm). — 0.2889 g Sbst.: 9.0 ccm N (15°, 757 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>10</sub>N. Ber. C 51.39, H 4.79, N 3.52.

Gef. » 51.18, 51.44, » 4.99, 4.87, » 3.82, 3.69.

Aus den Mutterlaugen ließ sich ein gelbes Öl erhalten, das sowohl mit Wasserdämpfen als im Vakuum destilliert werden kann (Nitrobenzylmethyläther?).

Der beschriebene Mononitrobenzylkörper entstand neben Dinistrostilben auch, als der Acetylenester mit der 2 Natriumatomen entsprechenden Menge Natriummethylat in 10-prozentiger Lösung im Bombenrohr unter Verdünnung mit Benzol auf 120—130° erhitzt wurde. Daneben bildete sich ein fester, höher schmelzender Körper, der vielleicht das Diprodukt ist. Letzteres aus dem Monokörper, Natriummethylat und Nitrobenzylchlorid zu erzeugen, gelang in Methylalkohol nicht. Von 3.45 g Ester wurden 3 g zurückgehalten, das Chlorid war in Dinitrostilben übergegangen.

Bei den mitgeteilten Versuchen bin ich in ausdauernder Weise von den HHrn. Dr. Dr. Öchslen und Teletow aufs beste unterstützt worden.

#### 441. Arnold Chazel:

##### Studien über Monosubstitutionsprodukte des diacylierten *p*-Phenylendiamins mit verschiedenen Säureresten.

[Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie organischer Stoffe an der K. K. Technischen Hochschule in Wien.]

(Eingegangen am 4. Juni 1907.)

G. Koller<sup>1)</sup> berichtet in seiner Arbeit »Substitutionsprodukte diacylierter Diamine der Benzolreihe mit verschiedenen Säureresten« über die orientierende Wirkung zweier durch Säurereste der Fettreihe substituierten Amidogruppen auf ein elektro-negatives Radikal. Nun war es mir von Interesse, dieses Verhalten zu studieren, wenn nur ein die Amidogruppe substituierender Säurerest der Fettreihe, der andere der Benzolreihe angehört.

Koller beobachtete die *p*-Acetylamidophenyloxaminsäure bei zwei verschiedenen Nitrierungsarten, und fand, daß sich die *p*-Acetylamidophenyloxaminsäure bei diesen Versuchen ebenso verhält wie

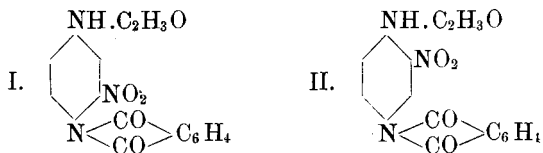
<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 410 [1903].

*p*-Acettoluid oder *p*-Chlor- resp. *p*-Bromacetanilid. Es übte demnach in diesem Falle die Acetylgruppe die größere orientierende Kraft aus.

Mir diene als Ausgangsprodukt das *p*-Acetylamidophenylphthalimid. Um dieses zu erhalten, habe ich die Kondensation von *p*-Amidoacetanilid mit Phthalsäureanhydrid in wäßriger Lösung nach dem von Michaels und Palmer<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren zur Herstellung von Phthalimid versucht. Diese Methode lieferte günstige Resultate. Bei dieser Kondensation entsteht neben dem *p*-Acetylamidophenylphthalimid zum Teil auch die *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure; jedoch ist die Trennung der beiden Substanzen sehr einfach.

An dem *p*-Acetylamidophenylphthalimid wurde nun das Verhalten desselben bei Einführung eines elektro-negativen Substituenten und zwar der Nitrogruppe studiert.

Zu diesem Zwecke wurde das *p*-Acetylamidophenylphthalimid einmal in konzentrierter Schwefelsäure durch Eintragen von Salpeter (in Schwefelsäure gelöst) nitriert, und ein anderes Mal durch Eintragen der Substanz in rauchender Salpetersäure die Nitrierung durchgeführt. Es resultierten zwei isomere Mononitroderivate, in welchen die eingeführte Nitrogruppe folgende Stellungen (I. u. II.) einnehmen konnte, vorausgesetzt, daß die Nitrogruppe nicht in den Kern der Phthalsäure eingetreten war:



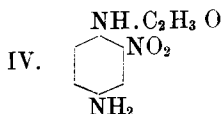
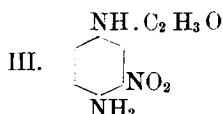
Um die Stellung des elektro-negativen Radikals zu ermitteln, habe ich versucht, die Nitrokörper partiell zu verseifen, d. h. nur in einer der acylierten Amidogruppen den Säurerest abzuspalten. Die partielle Verseifung gelang am besten mit Ammoniak. Das in konzentrierter Schwefelsäure nitrierte *p*-Acetylamidophenylphthalimid lieferte durch Behandlung mit Ammoniak das von Bülow und Mann<sup>2)</sup> beschriebene *m*-Nitro-*p*-amidoacetanilid (III.) Es bildete sich demnach bei dieser Nitrierungsart das *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid (I.).

Der isomere Nitrokörper, der durch Nitrierung des *p*-Acetylamidophenylphthalimids in rauchender Salpetersäure dargestellt wurde, lieferte bei der partiellen Verseifung das bisher noch unbekannte *o*-Nitro-*p*-amidoacetanilid (IV). Diese Substanz ist isomer mit

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. **9**, 202 [1898].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **30**, 977 [1897].

dem *m*-Nitro-*p*-amidoacetanilid. Es bildet sich daher bei der zweiten oben angeführten Nitrierungsmethode das *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid (II).



Aus diesen Versuchen ergibt sich in Kürze zusammengefaßt folgendes:

Das *p*-Acetylamidophenylphthalimid liefert bei diesen Nitrierungsversuchen die analogen Derivate, wie die von Koller studierte *p*-Acetylamidophenylloxaminsäure. Es übt demnach auch hier die Essigsäure die größere orientierende Wirkung aus. In vorliegender Arbeit ist die Essigsäure wohl die Säure mit kleinerem Molekulargewicht, die Phtalsäure aber die an Kohlenstoff reichere. Es kann daher das Verhalten des *p*-Acetylamidophenylphthalimids nicht zur Bekräftigung der von Koller aufgestellten Voraussetzung dienen, daß diejenige Säure, welche das kleinere Molekulargewicht besitzt, aber an Kohlenstoff reicher ist, die größere orientierende Kraft ausübt. Der Grund dieser Abweichung ist möglicherweise darin zu suchen, daß im vorliegenden Falle die Phtalsäure der Benzolreihe angehört. Diese Annahme bedarf jedoch durch weitere eingehende Versuche der Bestätigung.

Ferner zeigte es sich, daß beide Nitroderivate durch die partielle Verseifung den aromatischen Acylrest abspalten, während Koller bei seinen Versuchen beobachtete, daß immer der in *o*-Stellung zur Nitrogruppe sich befindliche Säurerest verseift wurde.

An der neben dem *p*-Acetylamidophenylphthalimid entstandenen *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure wurden die analogen Versuche angestellt. Es zeigte sich hierbei, daß sich diese Säure nur bei der Nitrierung in konzentrierter Schwefelsäure, sowie auch bei der nachherigen Verseifung des Mononitroderivats ganz analog dem *p*-Acetylamidophenylphthalimid verhält.

Durch Behandeln der *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure in rauchender Salpetersäure resultierte dagegen ein Dinitroprodukt, bei welchem die Ermittlung der Konstitution durch partielle Verseifung nicht gelang. Es wurde daher die Charakterisierung dieses Körpers für eine weitere Untersuchung vorbehalten.

### Experimenteller Teil.

- 1) *p*-Acetylamidophenyl-phthalimid,  
 $C_6H_4[NH.C_2H_5O](1)[N.C_2O_2.C_6H_4](4)$ .

50 g *p*-Amidoacetanilid werden in ca. 900 ccm Wasser gelöst. Hierauf werden 50 g Phthalsäureanhydrid auf einmal zugesetzt. Das Kondensationsprodukt fällt allmählich aus. Man kocht unter Rühren

solange, bis eine herausgenommene Probe keine oder nur eine schwache Diazoreaktion mehr zeigt. Dies ist gewöhnlich nach 18—24 Stunden der Fall.

Das erhaltene Kondensationsprodukt besteht aber aus dem *p*-Acetylamidophenylphthalimid und der *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure. Man trennt diese beiden Substanzen, indem man entweder das *p*-Acetylamidophenylphthalimid durch Alkohol herauslöst, während die *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure ungelöst zurückbleibt, oder man entfernt letztere durch Behandeln mit verdünnter Sodalösung, dann ist der Rückstand das *p*-Acetylamidophenylphthalimid.

Durch oftmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man das *p*-Acetylamidophenylphthalimid vollkommen rein.

Es krystallisiert in weißen, seidenglänzenden Nadelchen, welche über 270° schmelzen. In Wasser ist das *p*-Acetylamidophenylphthalimid unlöslich, jedoch in Alkohol wie auch in verdünntem Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich und in Benzol löslich.

0.1686 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4224 g CO<sub>2</sub>, 0.0693 g H<sub>2</sub>O. — 0.2042 g Sbst.: 17.6 ccm N (10°, 740 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.57, H 4.28, N 10.00.

Gef. » 68.81, » 4.50, » 10.12.

## 2. *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenyl-phthalimid,

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[NH.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O](1)[NO<sub>2</sub>](3)[N:C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>](4).

10 g trocknes *p*-Acetylamidophenylphthalimid wurden unter Rühren in kleinen Partien in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Nach vollständiger Lösung kühlt man auf —5° bis —10° ab und nitriert durch langsames Zutropfenlassen einer Lösung von 3.6 g Kalisalpeter in konzentrierter Schwefelsäure. Das Reaktionsprodukt läßt man circa 1 Stunde in der Kälte stehen. Hierauf wird es unter gutem Rühren auf Eis und Wasser gegossen. Es fällt sofort der Nitrokörper in Form hellgelber Flocken aus. Man saugt ab, wäscht säurefrei mit Wasser aus. Ist der Körper vollständig von der Säure befreit, so wird er durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Im reinen Zustande krystallisiert das *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid in schönen, hellgelben Nadelchen, die bei 246° schmelzen.

Diese Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol sowie auch in verdünntem Alkohol löslich, in Äther löslich, in Benzol unlöslich und in Pyridin löslich. Von Ätzalkalien sowie von Alkalicarbonaten wird sie in der Kälte nicht gelöst.

0.1563 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3381 g CO<sub>2</sub>, 0.0492 g H<sub>2</sub>O. — 0.1722 g Sbst.: 18.9 ccm N (12°, 748 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 59.10, H 3.41, N 12.92.

Gef. » 58.99, » 3.49, » 12.94.

3. *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenyl-phthalimid,  
 $C_6H_3[NH.C_2H_3O](1)[NO_2](2)[N:C_2O_2:C_6H_4](4)$ .

10 g trocknes *p*-Acetylamidophenylphthalimid werden bei  $-5^\circ$  bis  $-10^\circ$  unter Rühren portionenweise in 40 ccm rauchende Salpetersäure (spez. Gewicht 1.5) eingetragen. Nachher läßt man eine Stunde lang bei guter Kühlung stehen. Dann wird die Lösung unter raschem Rühren auf Wasser, welches mit Eisstücken versetzt ist, gegossen. Es fällt der Nitrokörper in Form von gelben Flocken aus. Man wäscht hierauf auf der Nutsche vollständig säurefrei mit Wasser aus. Nun krystallisiert man das Produkt mehrere Male aus Alkohol um und erhält es in reinem Zustande.

Das *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid bildet seidenglänzende, gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei  $248.5\text{--}249^\circ$  liegt. Es ist in Wasser, in Äther und in Benzol unlöslich, dagegen in Alkohol wie auch in Pyridin löslich. Ferner ist es in Sodalösung, Ammoniak und sonstigen alkalischen Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich; beim Erwärmen geht es langsam unter Veränderung in Lösung, indem sich das betreffende Alkalisalz der *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalaminsäure bildet. Dieses Verhalten zeigt im analogen Sinne auch das vorher beschriebene *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid.

0.1321 g Sbst. (bei  $100^\circ$  getrocknet): 0.2857 g  $CO_2$ , 0.0432 g  $H_2O$ . — 0.1693 g Sbst.: 18.4 ccm N ( $10^\circ$ , 742 mm).

$C_{16}H_{11}O_5N_3$ . Ber. C 59.10, H 3.41, N 12.92.

Gef. » 58.97, » 3.63, » 12.80.

4. *m*-Nitro-*p*-amido-acetanilid,  
 $C_6H_3[NH.C_2H_3O](1)[NO_2](3)[NH_2](4)$ .

Durch partielle Verseifung des durch Nitrieren von *p*-Acetylamidophenylphthalimid in schwefelsaurer Lösung entstandenen *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimids erhält man das *m*-Nitro-*p*-amidoacetanilid.

Als verseifende Agenzien wurden stark verdünnte Säure, wie auch verdünnte Sodalösung, Kalilauge usw. versucht. Am besten und sichersten gelingt die partielle Abspaltung mit Ammoniak.

10 g *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid werden mit überschüssigem Ammoniak in einem verschlossenen Kolben mehrere Tage stehen gelassen. Das *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid ist in Ammoniak unlöslich, es wird jedoch durch die andauernde Einwirkung des Ammoniaks in das Ammoniumsalz der *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalaminsäure umgewandelt und geht mit gelber Farbe in Lösung. Nach einigen Tagen färbt sich die Lösung rot, und es fällt, wenn nicht zu viel Flüssigkeit vorhanden, das *m*-Nitro-*p*-amidoacetanilid in roten Blättchen aus. Durch oftmaliges Abdampfen des *o*-Nitro-*p*-acetylamidophthalimids mit Ammoniak kommt man rascher zum Ziele.

Aus Wasser einige Male umkrystallisiert, erhält man den reinen Körper vom Schmp. 188.5°; derselbe ist identisch mit dem Körper von Bülow und Mann<sup>1)</sup>.

0.1525 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 27.7 ccm N (11°, 748 mm).

$C_8H_9O_3N_3$ . Ber. N 21.53. Gef. N 21.49.

Ferner wurde er zur Identifizierung in Nitro-*p*-phenylendiamin übergeführt.

5. *o*-Nitro-*p*-amido-acetanilid,  
 $C_8H_3[NH.C_2H_3O](1)[NO_2](2)[NH_2](4)$ .

Das *o*-Nitro-*p*-amidoacetanilid wird erhalten, indem man das *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid partiell verseift. Auch hier wurde die Verseifung mit den verschiedensten Mitteln versucht und auch hier erwies sich Ammoniak wieder am geeignetsten.

Die Verseifung kann ganz analog wie bei dem *m*-Nitro-*p*-amidoacetanilid durchgeführt werden.

10 g *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid werden mit überschüssigem Ammoniak im verschlossenen Kolben mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid wird erst durch die fortwährende Einwirkung des Ammoniaks in das Salz der *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthaminsäure übergeführt und löst sich dann mit gelber Farbe. Nach einigen Tagen färbt sich die Lösung immer dunkler, schließlich dunkelrot. Es scheiden sich dunkelrote Nadeln von *o*-Nitro-*p*-amidoacetanilid aus.

Ferner wurde die Verseifung durch 6-stündiges Kochen mit Ammoniak am Rückflußkühler, sowie auch durch Erhitzen des *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimids mit wenig überschüssigem Ammoniak im Druckrohr auf 50° während 4 Stunden durchgeführt.

Da das *o*-Nitro-*p*-amidoacetanilid in Wasser sehr leicht löslich ist, tut man gut, aus den Mutterlaugen dasselbe in ammoniakalischer Lösung auszuäthern.

Das *o*-Nitro-*p*-amidoacetanilid läßt sich durch Umkrystallisieren aus Wasser reinigen. Es krystallisiert in glänzenden, dunkelroten Nadeln, welche den Schmp. 162.5° zeigen. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und in Benzol löslich.

Zur Charakterisierung der Substanz wurde auch die abgespaltene Säure untersucht; sie wurde als Phthalsäure durch Schmelzpunkt, Farbe, Phenolphthalein- und Fluoresceinreaktion erkannt. Schließlich lieferte das *o*-Nitro-*p*-amidoacetanilid bei weiterer Verseifung das Nitro-*p*-phenylendiamin.

0.1685 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3025 g CO<sub>2</sub>, 0.0713 g H<sub>2</sub>O. —  
 0.1286 g Sbst.: 24.3 ccm N (15°, 748 mm).

<sup>1)</sup> Diese Berichte **30**, 977 [1897].

$C_3H_9O_3N_3$ . Ber. C 49.23, H 4.61, N 21.53.

Gef. » 48.97, » 4.70, » 22.05.

6. Nitro-*p*-phenylendiamin,  $C_6H_3[NH_2](1)[NO_2][NH_2](4)$ .

Diese Verbindung wurde zur Charakterisierung des *m*-Nitro-*p*-amidoacetanilids und des *o*-Nitro-*p*-amidoacetanilid, durch energische Verseifung dieser Substanzen dargestellt.

5 g Nitro-*p*-amidoacetanilid wurden einige Stunden lang mit Kalilauge gekocht. Es spaltet sich die Essigsäure ab, die Lösung wird sehr dunkel. Man äthert die ammoniakalische Lösung aus, verdampft den Äther und krystallisiert den Rückstand öfters aus Wasser um. Man erhält dadurch das reine Nitro-*p*-phenylendiamin vom Schmp.  $137^{\circ}$  in fast schwarzen Nadeln mit charakteristischen grünen metallischen Schimmer.

0.1106 g Sbst.; 25.4 ccm N ( $10^{\circ}$ , 751 mm). — 0.1541 g Sbst.: 36 ccm N ( $13^{\circ}$ , 746 mm).

$C_6H_7O_2N_3$ . Ber. N 27.45. Gef. N 27.42, 27.37.

7. *p*-Acetylamidophenyl-phthalaminsäure,  
 $C_6H_4[NH.C_2H_3O](1)[NH.CO.C_6H_4.COOH](4)$ .

Die *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure entsteht wie schon früher erwähnt, als Nebenprodukt bei der Darstellung des *p*-Acetylamidophenylphthalimid. Und zwar besteht der unlösliche Rückstand aus ihr, wenn man das Kondensationsgemenge mit Alkohol behandelt, oder sie befindet sich in der Sodalösung wenn man die Trennung des *p*-Acetylamidophenylphthalimid von der *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure durch Behandeln mit stark verdünnter Sodalösung durchführte. Aus dieser Lösung wird die Substanz mit Salz- oder Schwefelsäure herausgefällt. Man nutsch ab, wäscht säurefrei aus. Da sich dieser Körper jedoch aus keinem der bekannteren Lösungsmitteln umkrystallisieren läßt, mußte die Reinigung durch öfteres Lösen in Soda und nachheriges Fällen mit Salzsäure durchgeführt werden.

Die *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure ist eine weiße krystallinische Substanz. Ihr Schmelzpunkt liegt über  $270^{\circ}$ . In Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Pyridin ist sie unlöslich, in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten löslich.

0.1916 g Sbst. (bei  $100^{\circ}$  getrocknet): 0.4541 g  $CO_2$ , 0.0850 g  $H_2O$ . — 0.2374 g Sbst.: 19.5 ccm N ( $11^{\circ}$ , 744 mm).

$C_{16}H_{14}O_4N_2$ . Ber. C 64.43, H 4.69, N 9.39.

Gef. » 64.61, » 4.93, » 9.67.

Das Bariumsalz wurde auf üblicher Weise durch Kochen der *p*-Acetylamidophthalaminsäure mit Bariumcarbonat dargestellt; aus Wasser umgelöst, krystallisiert es in kleinen rötlich-weißen Nadelchen.

0.2338 g Sbst. ( $100^{\circ}$  getrocknet): 0.0758 g  $SO_4Ba$ .

$C_{32}H_{16}O_8N_4Ba$ . Ber. Ba 18.74. Gef. Ba 18.66.

8) *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenyl-phthalaminsäure,  
 $C_6H_5[NH.C_2H_5O](1)[NO_2](3)[NH.CO.C_6H_4.COOH](4)$ .

10 g trockne *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure werden in ganz kleinen Mengen unter Rühren in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird hierauf auf  $-5^\circ$  C. abgekühlt; nachher wird sie durch Zutropfenlassen einer Lösung von 3.3 g Kaliumnitrat in konzentrierter Schwefelsäure nitriert. Man läßt ca. eine Stunde ausnitrieren und gießt dann auf Eis. Die *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalaminsäure fällt sofort in gelben Flocken aus. Da aber diese Substanz in Wasser leicht löslich ist, muß man sie mit Kochsalz aussalzen. Man saugt ab und wäscht mit Salzwasser den Körper vollständig säurefrei aus. Hierauf wird aus Alkohol einigemal umkrystallisiert, und man erhält die reine *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalaminsäure in Form von orangegelben Nadeln, die den Schmp.  $177^\circ$  zeigen.

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und in Benzol leicht löslich, in Äther sehr schwer löslich. In alkalischen Lösungsmitteln ist die *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalaminsäure unter Bildung des entsprechenden Alkalisalzes leicht löslich.

0.1844 g Sbst. (bei  $100^\circ$  getrocknet): 0.3779 g  $CO_2$ , 0.0697 g  $H_2O$ . —  
 0.1731 g Sbst.: 18.2 ccm N ( $15^\circ$ , 750 mm).

$C_{16}H_{13}O_6N_3$ . Ber. C 55.98, H 3.79, N 12.24.

Gef. » 55.89, » 3.89, » 12.30.

*m*-Nitro-*p*-amido-acetanilid.

Zum Konstitutionsbeweis wurde das *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid der partiellen Verseifung mit Ammoniak unterzogen und lieferte in ganz analoger Weise wie das *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid das *m*-Nitro-*p*-amidoacetanilid.

9) Dinitro-*p*-acetylamidophenyl-phthalaminsäure.

Dieses Produkt wird erhalten, wenn man die *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure in rauchender Salpetersäure nitriert, obwohl man ein dem *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid analoges Monoderivat erwarten sollte.

10 g *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure wurden durch sukzessives Eintragen in 40 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gewicht 1.5) bei  $-5^\circ$  bis  $-10^\circ$  nitriert. Nach einer Stunde wird auf Eis gegossen. Der Körper fällt sofort aus. Auch hier tut man gut, mit Kochsalz auszusalzen. Man wäscht nachher auf der Nutsche säurefrei aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Substanz in reinem Zustande. Sie krystallisiert in gelben Nadeln, welche sich bei  $180^\circ$  zu zersetzen beginnen. Sie ist in Wasser und in Alkohol löslich, in Benzol schwer löslich.

Um die Konstitution zu erweisen, wurde auch hier eine partielle Verseifung versucht, welche bisher nicht gelang.



Die Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung lassen auf ein Dinitroderivat schließen.

0.1309 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.2374 g CO<sub>2</sub>, 0.0398 g H<sub>2</sub>O. -  
0.1512 g Subst.: 19.2 ccm N (16°, 749 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 49.48, H 3.09, N 14.44.

Gef. » 49.46, » 3.37, » 14.49.

Eine weitere Charakterisierung dieses Körpers behalte ich mir vor.  
Zum Schlusse gestatte ich mir noch, Hrn. Prof. Dr. W. Suid für seine Unterstützung, sowie Hrn. Dr. G. Koller für die Anregung zu dieser Arbeit bestens zu danken.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

#### 442. A. Bach: Über das Verhalten der Peroxydase gegen Hydroxylamin, Hydrazin und Blausäure.

(Eingegangen am 19. Juni 1907.)

Nachdem die Peroxydase sich gegen Jod als wenig empfindlich erwiesen hatte<sup>1)</sup>, wurde ihr Verhalten gegen einige andere als Protoplasma- und Fermentgifte geltende Agenzien untersucht. Im nachstehenden sollen die Ergebnisse dieser Untersuchung mitgeteilt werden.

##### Peroxydase und Hydroxylaminchlorhydrat.

Um die Einwirkung des Hydroxylamins auf Peroxydase messen zu verfolgen, wurde die von mir in früheren Arbeiten vielfach benutzte Methode, nämlich die durch das System Peroxydase-Hydroperoxy bewirkte Oxydation des Pyrogallols zu Purpurogallin, angewandt. Seiner Alkalinität wegen konnte hier das Hydroxylamin nicht in freier Zustände, sondern nur als Salz zur Verwendung kommen. Die Versuche wurden mit einem frisch dargestellten peroxydasereichen Extrakt aus Meerrettigwurzeln und reinem Hydroxylaminchlorhydrat angestellt. Die Bestimmung des Aktivierungsvermögens des Extraktes nach der früher<sup>2)</sup> beschriebenen Pyrogallolmethode ergab, daß 15 ccm desselben 0.179 g Hydroperoxyd unter Bildung von 0.359 g Purpurogallin aktivierten. Von diesem Extrakt wurden je 75 ccm in gut verschließbare Fläschchen gebracht und mit steigenden Mengen Hydroxylaminchlorhydrats in 25 ccm Wasser versetzt. Zu bestimmten Zeiten wurden je 20 ccm der Gemische mit 1 g Pyrogallol in 50 ccm Wasser und 30 ccm

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 230 [1907].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 3787 [1904]