

von Feist<sup>1)</sup> vorgelegt. Wir erhielten zwar einige kleine Krystalle, doch reichten diese für die Schmelzpunktbestimmung nicht aus.

Zum Schluß erwähnen wir noch, daß auch der Zusatz von Phenol<sup>2)</sup> bei längerem Erhitzen nicht zulässlich ist, da auch hier wägbare Silberjodidmengen entstehen.

Bristol, Biochem. Universitätslaboratorium.

**507. J. Houben: *p*-Nitroso-*N*-phenylglycin und *p*-Nitroso-*N*-phenylglycin-*o*-carbonsäure.**

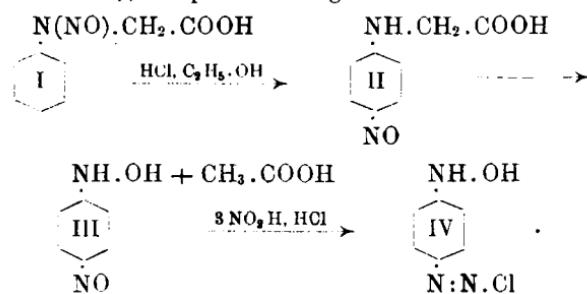
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. November 1913.)

Die unter dem Namen der Fischer-Heppschen Umlagerung bekannte Umwandlung aromatischer Nitrosamine in *p*-Nitrosobasen ist im Laufe der letzten Jahrzehnte an einer ganzen Anzahl von Verbindungen untersucht worden.

In einem der interessantesten Fälle glückte sie nicht, nämlich beim Nitrosamin des Phenyl-glycins, das wegen seiner nahen Beziehungen zum Indigo von der Technik in großem Maßstabe bereitet wird und daher die Bedeutung eines bequem zugänglichen, billigen und in Massen vorhandenen Ausgangsmaterials besitzt.

Schon vor ca. 25 Jahren haben O. Fischer und Hepp<sup>3)</sup> das schon früher von Schwебel<sup>4)</sup> dargestellte Nitrosamin in *p*-Nitroso-phenylglycin umzulagern versucht. Indessen erhielten sie — und auch nur in 20-prozentiger Ausbeute — nur eine explosive Diazo-Verbindung, in der das *p*-Hydroxylamino-phenyldiazoniumchlorid erkannt wurde (Formel IV), entsprechend folgendem Reaktionsverlauf:



<sup>1)</sup> B. **33**, 2094 [1900]. Vergl. auch Schüler, Ar. **245**, 264 [1907].

<sup>2)</sup> F. Weishut, M. **33**, 1165 [1913].

<sup>3)</sup> O. Fischer und E. Hepp, B. **20**, 2476 [1887].

<sup>4)</sup> Schwebel, B. **11**, 1132 [1878].

Diese Beobachtung wurde 11 Jahre später von O. Fischer<sup>1)</sup> bestätigt und durch einen analogen Befund beim Nitrosamin des Phenylglycin-äthylesters ergänzt, wonach auch hier die glatte Umlagerung in die Kern-Nitrosoverbindung nicht gelingt.

Daß immerhin 20 % der erwähnten Diazonium-Verbindung erhalten werden konnten, läßt erkennen, daß eine partielle Kern-nitrosierung vonstatten gegangen sein muß. Da aber zur Umwandlung der eingetretenen Nitrosogruppe in eine Diazogruppe 3 Moleküle salpetriger Säure nötig sind, die wieder nur aus dem Nitrosamin stammen können, so ergibt sich zugleich, daß die Hauptmenge des letztgenannten unter dem Einflusse der alkoholischen Salzsäure einer einfachen Abspaltung der Nitrosogruppe verfällt, ohne sich an der Umlagerung irgendwie zu beteiligen.

Ebenso wie die Diazotierung der in den Kern eingetretenen Nitroso-Gruppe ist der Umstand bemerkenswert, daß unter Loslösung des Essigsäure-Restes Hydroxyl an den Stickstoff getreten ist, was einmal die Mitwirkung von Wasser zur Voraussetzung hat und zweitens die Annahme einer recht ungewöhnlichen Spaltung bedingt, die zudem durch einen andren, hier in Betracht kommenden Vorgang — die Abspaltung von Kohlensäure —,

$C_6H_5.N(NO).CH_2.COOH \rightarrow C_6H_5.N(NO).CH_3 + CO_2$ ,  
von vornherein einer gewissen Einschränkung ausgesetzt ist.

Bestimmte Versuchsreihen, die demnächst zusammenhängend mitgeteilt werden sollen, haben mich schon vor längerer Zeit zu der Erkenntnis geführt, daß man es in dem von O. Fischer und Hepp entdeckten Vorgang nicht mit einer intramolekular verlaufenden Umlagerung, sondern mit einer Folge von zwei Reaktionen zu tun hat, deren erste in einer Abspaltung der Nitrosogruppe vom Stickstoff des Arylamin-Restes und deren zweite in einer Einführung des Nitrosyls in den Kern besteht.

In der Verfolgung dieses schon von Bridge<sup>2)</sup> berührten Gedankens fand ich dann in der rauchenden Salzsäure ein ausgezeichnetes Mittel, die bezeichnete Umwandlung der Nitrosamine auch in solchen Fällen hervorzurufen<sup>3)</sup>, in denen die ursprünglich von O. Fischer und seinen Schülern verwendeten — alkoholische, gelegentlich mit Äther verdünnte Chlor- und Bromwasserstoffsäure — versagten. Namentlich die Einführung der Nitrosogruppe in den Kern geht, wie man an der Nitrosierung der Dialkyylaniline,

<sup>1)</sup> O. Fischer, B. **32**, 247 [1899].

<sup>2)</sup> Bridge, A. **277**, 79.

<sup>3)</sup> J. Houben, W. Brassert und L. Ettinger, B. **42**, 2750, 2751 [1909].

des *N*-Äthyl-*o*-toluidins<sup>1)</sup> usw. ersieht, unter dem Einflusse rauchender Salzsäure recht glatt vor sich, und so gelangte ich schließlich dazu, unter Umgehung des entsprechenden Nitrosamins die Nitrosogruppe direkt mit Hilfe von Natriumnitrit und rauchender Salzsäure in den Kern der aromatischen Basen einzuführen. Welche Effekte mit diesem Verfahren zu erzielen sind, ergibt sich z. B. beim Methyl-antranilsäure-methylester, dessen Kern-Nitrosierung von einer anfangs kaum 4 % erreichenden Ausbeute zu einer solchen von über 90 % der theoretisch möglichen fortgeschritten ist, worüber demnächst im Zusammenhange mit andren Untersuchungen zu berichten sein wird.

Die Anwendung dieses Verfahrens auf das Phenyl-glycin führte zu einem noch augenfälligeren Ergebnis: An Stelle der von O. Fischer erhaltenen geringen Menge von Diazoniumsalz wurden bis zu 80 % der theoretischen Ausbeute an reinem *p*-Nitroso-phenylglycin gewonnen<sup>2)</sup>.

Vor einiger Zeit hat O. Fischer Gelegenheit genommen, sich über den Ersatz des alkoholischen durch wäßrigen Chlorwasserstoff zur Erzielung der Umlagerung zu äußern<sup>3)</sup>. Nach ihm hängt es wesentlich von der Löslichkeit des salzauren Salzes der gebildeten Nitrosobase ab, ob man alkoholische oder andre Lösungen von Salzsäure verwenden soll. »Ist z. B. das salzaure Salz der Nitrosobase in Alkohol leichter löslich als in wäßriger Salzsäure, so wird man letztere bevorzugen und umgekehrt.«

So einfach liegen indessen in der Tat die Verhältnisse nicht, wenn auch der Grad der Löslichkeit des entstehenden Chlorhydrats zweifellos einen Einfluß auf die Einstellung des Reaktions-Gleichgewichts hat. Daß aber total andre — mit der alkoholischen Säure überhaupt nicht zu erzielende — Ergebnisse mit Hilfe der wäßrigen Säure erreicht werden können, liegt nach dem Verhalten des Phenylglycins wohl auch für die Umlagerung auf der Hand.

Dieses Verhalten wäre auf Grund der O. Fischerschen Anschauung zu verstehen, wenn das Chlorhydrat des *p*-Nitroso-phenylglycins eine irgendwie erhebliche Löslichkeit in Alkohol oder alkoholischem Chlorwasserstoff besäße. Denn im Falle der Unmöglichkeit, sich dem erreichten Gleichgewicht durch Ausscheidung aus der Lösung zu entziehen, könnte die Bildung des genannten Salzes verhältnismäßig früh zum Stillstand kommen, das nicht umgelagerte Nitrosamin infolgedessen unter der andauernden Wirkung des alko-

<sup>1)</sup> A. Weinberg, B. 25, 1610 [1892].

<sup>2)</sup> Das Verfahren ist patentiert: D. R.-P. 268208.

<sup>3)</sup> O. Fischer, B. 45, 1098 [1912].

holischen Chlorwasserstoffes einer Nitrosyl-Abspaltung verfallen und die so entstehende salpetrige Säure dann die Diazotierung bewirken.

Es hat sich indessen ergeben, daß *p*-Nitroso-phenylglycin-Chlorhydrat in Alkohol bzw. alkoholischem Chlorwasserstoff so gut wie unlöslich ist. Damit ist eine spezifische Wirkung der rauchenden Salzsäure bzw. der stark salzauren, wäßrigen Nitrosylchlorid-Lösung festgestellt, die nun auch noch in weiteren Fällen ganz ähnlicher Art sich durchaus bewährte.

Ganz besonders glatt verlief die Kern-Nitrosierung bei der Phenylglycin-*o*-carbonsäure, die bekanntlich ebenfalls in der Indigo-Fabrikation eine Hauptrolle spielt. Nicht weniger als 100 % beträgt hier die Ausbeute an Nitroso-phenylglycin-carbonsäure-Chlorhydrat<sup>1)</sup>. Auch dieses Salz ist sowohl in alkoholischer wie in rauchender Salzsäure so gut wie unlöslich. Ersetzt man aber bei der Nitrosierung die wäßrige durch alkoholische Salzsäure, so werden die Resultate sofort ganz unbefriedigend.

Bemerkenswert ist auch die Schnelligkeit, womit die Nitrosierung sich vollzieht. Im Verein mit der Schwerlöslichkeit der entstandenen Chlorhydrate in rauchender Salzsäure gestattet sie die glatte Nitrosierung auch der Phenylglycin-carbonsäureester, ohne daß bei richtig geleiteter Operation eine Verseifung störend bemerkbar würde.

Von den Estern sind, außer den neutralen, zwei Reihen saurer bekannt, die nach Vorländer als »*exo*«- und »*exo*«-Verbindungen unterschieden werden:



Namentlich die *exo*-Ester sind bequem zugänglich und durch Kochen wäßriger Lösungen von anthranilsaurem Kalium mit Halogenessigestern leicht in vorzüglichen Ausbeuten zu erhalten. Leider lassen sich ihre *p*-Nitroso-Abkömmlinge ebensowenig krystallisieren, wie das *p*-Nitroso-phenylglycin und die *p*-Nitroso-phenylglycin-carbonsäure. Eine einzige freie Carboxylgruppe scheint hier schon störend zu wirken, denn die neutralen Nitrosoester sind, wenn auch sehr zerstreichlich, krystallisierbar.

Wie die einzelnen Farbübergänge, so ist namentlich die verschiedene Haftfestigkeit der Salzsäure in den Chlorhydraten der Nitroso-Verbindungen interessant. So werden die Chlorhydrate der *p*-Nitroso-phenylglycin-carbonsäure-di-alkylester auch bei Gegenwart verdünnter Salzsäure völlig zerlegt unter Abscheidung der grünen

<sup>1)</sup> Das Verfahren ist ebenfalls geschützt: D. R.P. 256461.

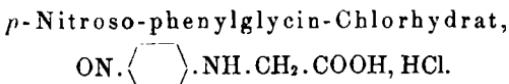
Nitrosoester. Die ein freies Carboxyl enthaltenden *exo*-Ester-chlorhydrate müssen jedoch von aller überschüssigen Säure getrennt werden, wenn die Zerlegung gelingen soll. Das zwei Carboxyle tragende Chlorhydrat der *p*-Nitroso-phenylglycin-carbonsäure zerlegt sich mit Wasser überhaupt nicht, während das *p*-Nitroso-phenylglycin-chlorhydrat, dem das Kern-Carboxyl fehlt, mit Wasser sofort sämtliche Salzsäure verliert. Also scheint hier das *ortho*-ständige Carboxyl die Haftfestigkeit der Salzsäure entscheidend zu vermehren, statt sie zu vermindern, und ebenso *ortho*-ständiges Carboxyalkyl, wie aus dem Verhalten der *eso*-Ester des *p*-Nitroso-phenylglycin-carbonsäure-chlorhydrats abzuleiten ist, die im Gegensatz zu den Nitroso-*exo*-estern die Salzsäure hartnäckig festhalten. Von diesen Nitroso-*eso*-estern kann erst in einer späteren Arbeit die Rede sein, wenn die hier besonders schwierige Nitrosierung ausgearbeitet ist.

#### Experimentelles.

##### Darstellung von Phenyl-glycin.

Obschon in der Technik zweifellos ein gutes und ergiebiges Verfahren zur Darstellung der Glycine und namentlich des Phenyl-glycins ausgearbeitet worden ist, sind, wie man sich leicht überzeugen kann, die in der wissenschaftlichen Literatur angegebenen Vorschriften durchaus unzulänglich<sup>1)</sup>). Auf der Suche nach einer brauchbaren Methode fand ich, daß sich verschiedene Arylglycine sehr leicht und bequem durch Kochen des betreffenden Arylamins mit einer wäßrigen Lösung von chlor-essigsaurer Alkali herstellen lassen, besonders auch das Phenyl-glycin.

9.5 g Anilin wurden zu einer Lösung von 9.3 g Chlor-essigsäure in 50 ccm Wasser und 10 ccm 4 g Ätznatron enthaltender Lauge gegeben und am Rückflußkühler gekocht. Innerhalb weniger Minuten entstand eine klare, hellgelbe Lösung, in der nur noch einige kleine, farblose Ölropfchen schwammen. Beim Abkühlen erstarrte alles zu einem schwach gelb gefärbten Brei von Phenyl-glycin. Die eisgekühlte Masse wurde abgesaugt, vorsichtig mit eiskaltem Wasser gewaschen und so statt der berechneten Menge von 15.4 g rund 13 g Phenyl-glycin entsprechend 84.3% der Theorie erhalten.



In eine 1000 ccm fassende Pulverflasche mit luftdicht eingeriebenem Stöpsel werden 650 ccm einer Nitrosylchlorid-Lösung gebracht, die man sich folgendermaßen bereitet:

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Beilsteins Handbuch.

In eine 2 l-Pulverflasche gibt man 1000 ccm rauchender Salzsäure, kühlt gut mit Eis-Kochsalz ab, setzt sodann auf einmal 50 g zerriebenes Natrium-nitrit zu, verschließt die Flasche sofort und läßt sie unter zeitweiligem Schütteln im Kältegemisch stehen, bis fast alles Nitrit sich zersetzt hat und eine intensiv rotgelbe Lösung entstanden ist, unter welcher sich eine Schicht vor Kochsalz ansammelt. Nach mehreren Tagen gießt man die Lösung, die stets im Eisschrank aufzubewahren ist, vom Niederschlage ab und hebt sie in gut geschliffener Kappenflasche auf.

Die 650 ccm eiskalter Lösung werden erst in die Flasche gebracht, wenn diese samt 50 g ganz grober Glasperlen, die man hineingegeben hat, im Kältegemisch gründlich abgekühlt ist, dann 50 g Phenyl-glycin — feinkörniges, nicht mehlfeines — zugesetzt, die Flasche gut verschlossen und auf die Schüttelmaschine gespannt. Es wird so lange geschüttelt, bis sich alle Substanz in ein braungelbes Pulver verwandelt hat.

Beginnt ein Schaum aufzutreten, so muß die Operation abgebrochen werden, da dies ein Anzeichen beginnender Zersetzung ist. Gewöhnlich ist die Reaktion nach 3 Std. beendet, nicht selten allerdings auch in erheblich kürzerer Zeit. Hat man es richtig getroffen, so ist nur schwacher Druck in der Flasche. Andrenfalls — wenn die erwähnte Zersetzung fortgeschritten ist — ist eine erhebliche Spannung vorhanden und der Stöpsel der Flasche nur mit Vorsicht zu lüften, widrigenfalls die Substanz leicht herausgeschleudert wird. Auch eine Zertrümmerung der Flasche ist nur bei Verwendung geprüfter und ausgesuchter Ware mit einiger Gewißheit zu vermeiden.

Das Reaktionsgemisch wird auf gehärtetem Doppelfilter abgesaugt und, damit dieses nicht reißt, entweder vor der Filtration im Kältegemisch abgekühlt oder mit etwas gewöhnlicher Salzsäure verdünnt. Auf dem Filter verbleibt mit den Glasperlen ein gelbes Pulver, welches mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und über Chlorcalcium oder Schwefelsäure getrocknet wird. Es ist reines *p*-Nitroso-phenyl-glycin-Chlorhydrat, und die Ausbeute erreicht oft 80%. Um das Salz schnell von Wasser zu befreien, kann man es mit Alkohol, in welchem es noch unlöslicher ist als in verdünnter Salzsäure, waschen, muß aber dann dem Alkohol etwas Salzsäure zusetzen, da sonst das Chlorhydrat zersetzt wird. Der Alkohol wird mit absolutem, chlorwasserstoff-gesättigtem Äther fortgenommen.

Sogar wenn von technischem, also nicht ganz reinem Phenyl-glycin ausgegangen wird, erhält man bei obiger Behandlung ein Präparat von befriedigender Reinheit, wie die folgenden Analysen zeigen, deren Werte angesichts des Umstandes, daß ein brauchbares Krystallisationsmittel nicht zur Verfügung stand, recht annehmbar sind:

0.1690 g Sbst.: 18.4 ccm N (16°, 763 mm An.). — 0.1589 g Sbst.: 0.2604 g CO<sub>2</sub>, 0.0643 g H<sub>2</sub>O. — 0.1780 g Sbst.: 0.1208 g AgCl.

$C_8H_9O_3N_2Cl$ . Ber. C 44.32, H 4.19, N 12.96, Cl 16.37.  
Gef. » 44.69, » 4.53, » 12.74, » 16.75.

Die Substanz verliert sehr leicht Chlorwasserstoff, wie bei ihrer vorauszusehenden geringen Stabilität — da *p*-Nitroso-phenylglycin nur ganz schwach basisch sein kann — nicht wundernehmen wird. Als die analysierte Substanz daher etwas energischer getrocknet wurde — im evakuierten Exsiccator —, nahm der Chlorgehalt um 1% ab:

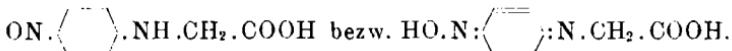
0.1968 g Sbst.: 0.1263 g AgCl.  
Ber. Cl 16.37. Gef. Cl 15.87.

Wasserfrei und in verschlossener Flasche hält sich das Chlorhydrat recht gut. Doch ist ihm leicht etwas Phenylglycin-Chlorhydrat beigemengt, worauf auch obige Analysen hindeuten. Soll das Produkt dauernd haltbar sein, so muß das Phenylglycin-Chlorhydrat sorgfältig mit verdünnter Salzsäure herausgewaschen werden.

Auch unter direkter Verwendung von Natriumnitrit läßt sich die Nitrosierung des Phenylglycins vollziehen:

25 g technisches Phenylglycin wurden mit 80 ccm verdünnter Salzsäure und etwas Tierkohle kurz aufgekocht, die Lösung von der Tierkohle abfiltriert, welche 1.7 g Substanz zurückhielt, und in 250 ccm rauchende, Eis-Kochsalzgekühlte Salzsäure eingetragen, nach vollständiger Abkühlung 15 g mehlfeines Natriumnitrit eingetragen, die 750 ccm fassende, grobe Glasperlen enthaltende Pulverflasche sofort gut verschlossen und so lange geschüttelt, bis alle feste Substanz in ein homogenes, gelbes Pulver verwandelt war. In der beschriebenen Weise aufgearbeitet und sodann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, lieferte es 27 g *p*-Nitroso-phenylglycin-Chlorhydrat, entsprechend einer Ausbeute von 80.6% der Theorie.

### *p*-Nitroso-phenylglycin,



Um das freie *p*-Nitroso-phenylglycin zu gewinnen, bringt man das Chlorhydrat auf ein Saugfilter und wäscht es gründlich mit Wasser aus. Dabei geht die gelbe Färbung verloren, und es verbleibt ein rein braunes Pulver. Da beim Anrühren mit Wasser stets ein schwer auswaschbarer Teig entsteht, empfiehlt es sich, von Zeit zu Zeit mit Alkohol zu waschen und den Alkohol mit Äther fortzunehmen. Dann läßt sich die Verbindung leicht in Mehlform bringen und von neuem mit Wasser behandeln. Geringe Mengen Chlor bleiben indessen leicht zurück. Eine wiederholt gründlich ausgewaschene Substanz zeigte noch Spuren von Halogen:

0.1919 g Sbst.: 0.0019 g AgCl.  
Gef. Cl 0.24.

Doch gab sie bei der Elementaranalyse auf *p*-Nitroso-phenylglycin stimmende Werte:

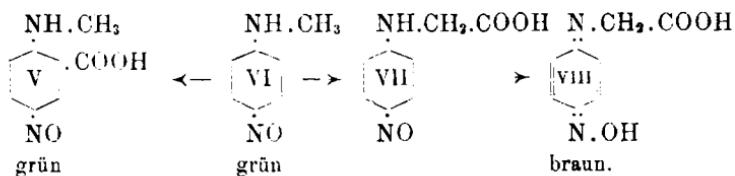
0.1616 g Sbst.: 0.3176 g CO<sub>2</sub>, 0.0657 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 53.29, H 4.48.

Gef. > 53.57, » 4.55.

Das *p*-Nitroso-phenylglycin ist wie aus Vorstehendem zu ersehen, in Wasser, Alkohol und Äther nur sehr wenig löslich, in Äther so gut wie gar nicht. Es ist eine recht empfindliche und reaktive Substanz und nur in reinem und trocknem Zustande haltbar, durch Erwärmen leicht explosiv sich zersetzend, ohne zu schmelzen.

Mit der intensiv smaragdgrünen *o*-Nitroso-*N*-methyl-antranilsäure isomier, unterscheidet sie sich von dieser auffallend durch ihre braune Färbung. Das grün gefärbte *p*-Nitroso-methylanilin bleibt also bei der *o*-Carboxylierung grün, nimmt aber durch *ω*-Carboxylierung braune Farbe an:



Außer der braunen Farbe spricht aber auch manches andre dafür, daß dem freien *p*-Nitroso-phenylglycin die chinoide Struktur einer Chinon-imidoxim-essigsäure (Formel VIII) zukommt. Umfangreiches experimentelles Material, das ich im Verein mit meinen Mitarbeitern gesammelt habe und in kurzem mitzuteilen gedenke, hat uns einen guten Einblick in Struktur und Übergänge einer ganzen Anzahl ähnlicher Säuren gewährt und auch für die Beurteilung der Konstitution ihrer Mineralsäure-Salze bestimmte Anhaltspunkte gegeben.

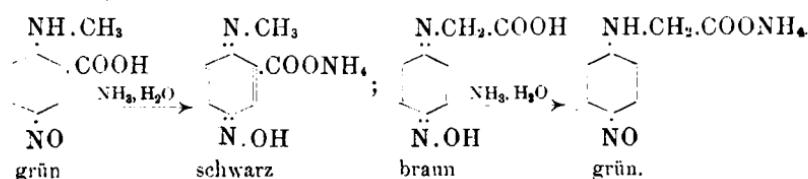
Der Charakter als Nitroso-Verbindung kommt bei dem *p*-Nitroso-phenylglycin sofort zum Vorschein, wenn man die Substanz mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak behandelt. Es bildet sich dann das intensiv dunkelgrüne gefärbte

Ammoniumsalz, ON.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.CH<sub>2</sub>.COONH<sub>4</sub>.

Die dunkelgrüne Lösung scheidet, wenn sie nicht zu verdünnt ist, prachtvolle grüne Krystalle des Ammoniumsalzes aus. Durch Zusatz von Alkohol und Einstellen in Eis erzielt man eine, allerdings langsam fortschreitende, aber reichliche Abscheidung schön ausgebildeter Aggregate.

Die ammonikalische Lösung ist weit beständiger als das freie Nitroso-phenylglycin und auch gegen Erwärmung nicht besonders empfindlich.

Offenbar ist das Ammoniumsalz, nach seiner Farbe zu urteilen, eine wirkliche Nitrosoverbindung. Wieder tritt hier ein Unterschied gegenüber der Nitroso-methyl-antranilsäure auf. Denn diese färbt sich mit wäßrigem Ammoniak schwarz, wird also chinoid, während das »*p*-Nitrosoc-phenylglycin damit erst seine chinoide Struktur verliert und in einen wahren Nitroso-Körper übergeht. Augenscheinlich hängt dies mit der diametral verschiedenen Stellung des Carboxyls — einmal im Keru, einmal in der Seitenkette — zusammen:



Diese Verhältnisse sind für die Beurteilung des Bindungswechsels im Benzolkern einer eingehenderen Betrachtung wert als sie hier gegeben werden kann.

#### Farbstoff-Kondensationen des *p*-Nitroso-phenylglycins.

Mit der Gewinnung des *p*-Nitroso-phenylglycins ist der Weg zu einer Schar neuer Farbstoffe gegeben, und ich möchte die Herren Fachgenossen bitten, mir die Untersuchung der hier in Betracht kommenden Kondensationen für einige Zeit zu überlassen.

Es seien hier nur einige — hauptsächlich zur Charakterisierung angestellte — Vorversuche mitgeteilt:

Mit  $\alpha$ -Naphthol erhält man einen rotvioletten, mit  $\alpha$ -Naphthylamin violettblauen, mit Toluylen-*m*-diamin prachtvoll blauen Farbstoff. Mit Gallussäure entsteht ein prächtiges Rotviolett, mit Gallussäure-äthylester ein herrlich roter, mit  $\beta$ -Naphthylamin ein dunkel rotbrauner Farbstoff.

Unter dem Einflusse von Methylatlösung kondensiert sich das *p*-Nitroso-phenylglycin schon in der Kälte mit *p*-Nitro-benzylcyanid zu einem dunkelziegelroten Azomethin, das sich in Äther nur wenig, mit rotgelber Farbe löst, auch von heißem Ligroin schlecht und von Petroläther gar nicht aufgenommen wird. Leicht löslich ist es in heißem Alkohol; aus heißem Benzol krystallisiert es spärlich, besser aus Toluol und in schönen, dunkelroten Nadeln aus Eisessig. Es besitzt erhebliche Färbekraft.

#### N-Methyl-phenyl-glycin, $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.COOH$ .

Diese Verbindung ist von H. Silberstern<sup>1)</sup> als Chlorhydrat aus Chlor-essigester und Dimethylanilin, in freiem Zustande von Hins-

<sup>1)</sup> H. Silberstern, B. 17, 2660 [1884].

berg und Rosenzweig<sup>1)</sup> aus Methyl-anilin und Glyoxal erhalten worden. Viel bequemer gewinnt man sie aus Methyl-anilin und Chlor-essigsäure:

21.4 g Methyl-anilin werden mit 23.5 g Chlor-essigsäure, 100 ccm Wasser und 25 ccm konzentrierter Natronlage (40 g in 100 ccm) 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann hat sich die obenauf schwimmende Base in ein beim Erkalten zu Boden sinkendes, dickes Öl verwandelt, das dreimal mit Äther ausgezogen wird. Man gießt den Auszug in 300 ccm verdünnte Salzsäure, wodurch ein weißer Niederschlag entsteht, der abgesaugt, 1—2 Stunden auf dem Tonteller im Dampfschrank und sodann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Hat man ihn nach dem Absaugen gut mit kalter verdünnter Salzsäure gewaschen, so stellt er reines *N*-Methyl-phenyl-glycin-Chlorhydrat vor. Die Ausbeute beträgt 29.7 g, d. h. 74% der theoretischen von 40.2 g.

Aus Alkohol krystallisiert das Chlorhydrat in schönen, schneeweißen Kryställchen. Mit Äther ausgewaschen, an der Luft getrocknet und zerrieben schmilzt es in der Capillare bei 215—216° unter Gasentwicklung und Zersetzung. In der Literatur ist 195—196° als Zersetzungspunkt angegeben<sup>2)</sup>.

Auch aus Wasser krystallisiert das Salz gut: 5 g in 20 ccm heißen Wassers gelöst, scheiden beim Erkalten fast 3 g schöner glitzernder Kryställchen aus.

Aus dem Chlorhydrate erhält man mit Basen das freie *N*-Methyl-phenylglycin, ein farbloses Öl, das beim Erhitzen in Dimethylanilin und Kohlensäure zerfällt. Das

#### Verhalten des *N*-Methyl-phenyl-glycins gegenüber Nitrosylchlorid.

interessierte besonders, weil am Stickstoff kein Wasserstoffatom mehr disponibel ist, das — wie vermutlich beim *p*-Nitroso-phenylglycin — die Chinoidisierung einer etwa gebildeten *p*-Nitroso-Verbindung ermöglichen könnte. Es zeigte sich aber, daß hier auch die Nitrosierung oder wenigstens die Abscheidung einer Nitrosoverbindung nicht gelingt.

2.2 g reinen, krystallisierten Chlorhydrats wurden in 26 ccm einer aus 1000 ccm rauchender Salzsäure und 50 g Natriumnitrit bereiteten Lösung eingesetzt und in verschlossener Flasche geschüttelt. Es ging aber auch bei tagelangem Stehen der Reaktionsflüssigkeit kaum etwas in Lösung, und es trat nur eine rote Färbung auf.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Chlorhydrat in 10 ccm Wasser gelöst zugesetzt. Es trat sofort dunkelrote Färbung auf, doch ließ sich kein Nitroso-glycin isolieren.

<sup>1)</sup> O. Hinsberg und J. Rosenzweig, B. **27**, 3258 [1894].

<sup>2)</sup> O. Hinsberg und Rosenzweig, B. **27**, 3258 [1894].

Ob durch eine geeignete »Azomethin-Kondensation« ein Reaktionsprodukt isoliert werden kann, bleibt einem folgenden Versuch vorbehalten.

Die Kern-Nitrosierung des Dimethyl-anilins wird also anscheinend durch  $\omega$ -ständiges Carboxyl gehindert.

Im Anschlusse hieran sei auch über das schon früher besprochene<sup>1)</sup>, infolge einer nötig gewordenen Berichtigung<sup>2)</sup> indessen aufs neue geprüfte

#### Verhalten des Dimethyl-antranilsäure-methylesters bei der Nitrosierung

berichtet. Nach den vorliegenden Resultaten darf jetzt die ursprünglich von mir vertretene Auffassung, die Kern-Nitrosierung sei nur unter Eliminierung eines Methyls vom Stickstoff ausführbar, mit aller Sicherheit aufrecht erhalten werden und die im Schlußsatze der Berichtigung bereits geäußerte Ansicht als gerechtfertigt gelten.

5 g reinen Dimethyl-antranilsäure-methylesters vom Sdp. 129—130° bei 13 mm wurden in 75 ccm rauchender, eiskalter Salzsäure gelöst, in einer Stöpselflasche mit 3 g mehlfeinen Natriumnitrits unter Kühlung allmählich versetzt und 2 Monate verschlossen im Eisschrank stehen gelassen. Erst nach mehrwöchigem Stehen traten kleine Mengen von Nitrosokörper auf. Nach der angegebenen Zeit wurde durch vorsichtiges, partielles Fällen mit Sodalösung das Reaktionsgemisch in vielen kleinen Portionen derart verarbeitet, daß der nicht angegriffene Ester, der in überwiegender Menge vorhanden war, eben in Lösung blieb. Mit zunehmender Übung erhielt man statt der anfangs entstehenden dunklen Niederschläge rein grüne Fällungen, die vereinigt und aus Ligroin umkristallisiert wurden. Beim Abkühlen schieden sich schöne, rein grüne Nadelchen aus. Diese bestanden aus 5-Nitroso-*mono*-methyl-antranilsäure-methylester, schmolzen wie dieser in der Capillare bei 118—119° und in der Mischprobe bei 119—120°. Die Ausbeute betrug kaum 0.2 g.

Da Monomethyl-antranilsäureester im Ausgangsmaterial auch nicht spurenweise vorhanden war, sich übrigens schon nach Stunden durch Bildung von Nitrosokörper verraten haben müßte, steht also fest, daß auch *ortho*-ständiges Carbäthoxyl die Kern-Nitrosierung des Dimethylanilins verhindert. Vom *ortho*-ständigen Carboxyl haben wir schon früher<sup>3)</sup> das Gleiche nachgewiesen — wie oben vom  $\omega$ -ständigen.

---

<sup>1)</sup> B. 43, 3539 [1910].      <sup>2)</sup> J. Houben, B. 44, 547 [1911].

<sup>3)</sup> J. Houben und L. Ettinger, B. 42, 3192 [1909].

*p*-Nitroso-phenylglycin-*o*-carbonsäure-Chlorhydrat,  
 $\text{ON.C}_6\text{H}_3(\text{COOH}).\text{NH.CH}_2.\text{COOH}, \text{HCl}$ .

Bei der Kern-Nitrosierung der Phenylglycin-*o*-carbonsäure kommt es vor allem auf einen absolut quantitativen Reaktionsverlauf an. Bleiben auch nur kleine Mengen der Säure unnitrosiert, so ist auf ein auch nur einigermaßen haltbares Präparat nicht zu rechnen.

In eine 1500 ccm fassende Pulverflasche mit luftdicht eingeschliffenem Stöpsel werden 100 g Phenylglycin-carbonsäure in Pulverform gegeben, 1000 ccm Eis-Kochsalz-gekühlte Nitrosylchlorid-Lösung der beschriebenen Bereitungsart und ca 50 g ganz grobe Glasperlen eingetragen, sodann die gut verschlossene Flasche 8 Stunden lang auf der Maschine energisch geschüttelt. Kaum hat sich die Phenylglycin-carbonsäure gelöst, so beginnt auch schon die Ausscheidung des gelben *p*-Nitroso-phenylglycin-carbonsäure-Chlorhydrats, und schon nach einer Stunde ist die Reaktion in der Hauptsache vollendet. Aus dem oben angeführten Grunde setzt man aber das Schütteln noch weiter fort. Dann saugt man den Niederschlag auf ein säurefestes Filter ab und wäscht ihn sorgfältig und gründlich mit wenig verdünnter Salzsäure, bis er völlig salz- und asche-frei ist. So gewinnt man in fast 100-prozentiger Ausbeute rein gelbbraunes Chlorhydrat der *p*-Nitrososäure. Auf Tontellern und über Schwefelsäure vorsichtig getrocknet, ist es ohne weiteres analysen-rein, was [um so willkommener ist, als ein gutes Krystallisationsmittel bis jetzt nicht gefunden wurde.

0.2073 g Sbst.: 0.1132 g Ag Cl.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 13.60. Gef. Cl 13.50.

Ein andres Präparat wurde aus 100 g Carbonsäure, 1000 ccm Salzsäure (rauchender) und 40 Tln. zerriebenen Natriumnitrits gewonnen. Hier war der Chlorgehalt ein wenig zu hoch infolge geringen Chlornatriumgehalts.

0.1985 g Sbst.: 0.1125 g Ag Cl.

Ber. Cl 13.60. Gef. Cl 14.01.

Sogar wenn man von technischem Material ausgeht, gelangt man zu leidlich reinem Reaktionsprodukt, gründliches Auswaschen mit Salzsäure vor-ausgesetzt:

0.1725 g Sbst.: 0.2665 g  $\text{CO}_2$ , 0.0570 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2015 g Sbst.: 0.1146 g Ag Cl. — 0.1540 g Sbst.: 13.6 ccm N (19°, 766 mm An.).

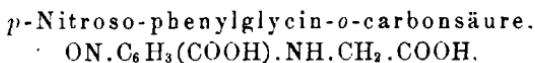
$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. C 41.44, H 3.48, N 10.78, Cl 13.60.

Gef. » 42.14, » 3.70, » 10.24, » 14.06.

In diesem letzteren Falle empfiehlt es sich aber, das Präparat nicht ganz von anhaftender Salzsäure zu befreien, da es durch zu scharfes Trocknen unhaltbar wird.

Das *p*-Nitroso-phenylglycin-carbonsäure-Chlorhydrat ist in Wasser, konzentrierter Salzsäure, Eisessig, Alkohol und Äther so gut wie unlöslich, etwas löslicher — mit roter Farbe — in verdünnter Salzsäure. Oberhalb 100° zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

Setzt man einer Suspension des Chlorhydrats in eiskaltem Wasser soviel eiskalte, verdünnte Natrium-carbonat- oder -acetat-Lösung zu, daß gerade alle Salzsäure gebunden wird, so erhält man die freie

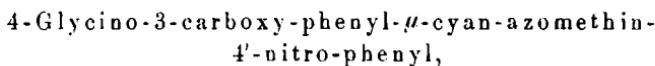


als ein schönes grünes Pulver. Es ist nur in trockenem Zustande haltbar. In feuchtem geht die Säure rasch in eine braune Substanz über, die zunächst vielleicht nur die chinoide Form vorstellt. Wenigstens kann man bei nicht zu langem Warten durch Auflösen in Salzsäure und abermalige Behandlung mit Soda oft die grüne Modifikation wiederherstellen, allerdings durchaus nicht immer.

Die freie Nitrososäure zersetzt sich beim Erwärmen ebenso wie das Chlorhydrat, indem sie sich allmälich bräunt und plötzlich in eine kohlige Masse übergeht. Sie ist unlöslich in Äther, nicht unbeträchtlich löslich in Alkohol und noch mehr mit schöner, grüner Farbe in Methylalkohol. Auch die Lösungen sind wenig haltbar.

Mit Benzylcyanid läßt sie sich durch methylalkoholisches Natriummethylat zu einem schön gelben Azomethin kondensieren, das in heißem Alkohol und Methylalkohol sowie heißem Eisessig löslich, in Äther unlöslich ist und mit diesem aus seinen Lösungen in gelben Flocken ausgefällt werden kann. Mit Malonitril entsteht ein wasserlösliches, blutrotes Azomethin.

Zur objektiven Charakterisierung der Säure wurde sie mit *p*-Nitro-benzylcyanid zum



kondensiert. Zu diesem Zwecke vermischt man am besten das Chlorhydrat mit einer methylalkoholischen Lösung von *p*-Nitro-benzylcyanid und setzt etwas Methylatlösung zu. Schon in der Kälte entsteht ein dunkelbrauner Brei, der, in eiskalte verdünnte Salzsäure eingetragen, sich in prächtig rote Flocken verwandelt, die abgesaugt und aus Eisessig krystallisiert werden. So erhält man glänzende, rote Nadelchen in recht guter Ausbeute.

In der Capillare schmilzt die Verbindung bei 255—258° zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

0.1521 g Sbst.: 19.8 ccm N (18°, 762 mm An.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$ . Ber. N 15.25. Gef. N 15.08.

Das Azomethin hat erhebliche Färbe Kraft.

Farbstoff-Kondensationen  
der *p*-Nitroso-phenylglycin-*o*-carbonsäure.

Diese Kondensationen, die zurzeit noch eingehendem Studium unterliegen, werden — wie auch beim *p*-Nitroso-phenylglycin — am besten mit dem Chlorhydrat vorgenommen.

Mit  $\alpha$ -Naphthol in Eisessig erwärmt, liefert das Chlorhydrat einen prachtvoll blauen Indophenol-Farbstoff, mit  $\beta$ -Naphthol einen violettrotten Abkömmling des Meldola-Blaus, mit Gallussäure einen violetten Gallocyanin-Farbstoff, mit *m*-Toluylendiamin einen dunkel blauvioletten Phenazin-Farbstoff, mit Äthyl-naphthyl-amin einen grünblauen Körper.

(Gemeinschaftlich mit Th. Arendt):

*p*-Nitroso-phenylglycin-*o*-carbonsäure-dimethylester,  
 $\text{ON.C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{CH}_3).\text{NH.CH}_2.\text{COOCH}_3$ .

Der zur Nitrosierung benötigte Phenylglycin-carbonsäure-dimethylester wurde einmal nach Vorländer und Schilling<sup>1)</sup> durch Veresterung der freien Säure, mit besserer Ausbeute aber durch Erhitzen von Anthranilsäure-methylester mit Brom-essigsäure-methylester gewonnen. Aus 25 g Anthranilsäure-methylester wurden 12 g des Dimethylesters erhalten<sup>2)</sup>.

5 g Dimethylester — aus Methylalkohol krystallisiert, bei 97° schmelzend — werden in 20 ccm rauchender Salzsäure zu brauner Flüssigkeit gelöst, mit Eis abgekühlt und in gut verschlossener Flasche mit 1.6 g mehlfeinen Natriumnitrits geschüttelt. Nach drei Stunden gießt man den Inhalt der Flasche, in der außer Chlornatrium kein Niederschlag zu bemerken ist, in die 20–30-fache Menge Eiswasser. Jetzt scheidet sich viel grüner Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und sofort in kleinen Portionen im Reagensglas mit kochendem Methylalkohol rasch gelöst und durch ein Faltenfilter gegossen wird. Das Filtrat scheidet beim Abkühlen schöne, grüne Nadelchen ab, die unlöslich in Petroläther und Ligroin, löslich in warmem Benzol sind und daraus mit Petroläther als schön hellgrünes Pulver abgeschieden werden. Die Ausbeute an krystallisiertem Nitrosoester übersteigt 50% der Theorie.

In der Capillare schmilzt die Verbindung bei 164—165° zu einer braunen Flüssigkeit.

0.1462 g Sbst.: 0.2820 g  $\text{CO}_2$ , 0.0647 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1555 g Sbst.: 15.0 ccm N (18°, 754 mm Hg).

<sup>1)</sup> Vorländer und v. Schilling, B. 35, 1695 [1902].

<sup>2)</sup> Eingehende Beschreibung der Darstellung siehe in der Inaug.-Dissert. von Th. Arendt (Berlin 1912), S. 46.

$C_{11}H_{12}O_5N_2$ . Ber. C 52.36, H 4.79, N 11.11.  
Gef. » 52.61, » 4.95, » 11.05.

Die Kondensationsprodukte unterscheiden sich äußerlich kaum von den beim Nitroso-*exo*-äthylester beschriebenen (s. unten).

*p*-Nitroso-phenylglycin-*o*-carbonsäure-diäthylester,  
 $ON.C_6H_3(CO_2C_2H_5).NH.CH_2.COOC_2H_5$ .

Über Darstellung, Ausbeute, Krystallisation und Krystallform gilt das beim Dimethylester Gesagte mit der Abänderung, daß aus Äthylalkohol krystallisiert wird. Er schmilzt in der Capillare unter Gasentwicklung bei  $131^\circ$  und ist in Alkohol und Äther bedeutend leichter löslich als der Dimethylester.

0.2072 g Sbst.: 0.4219 g  $CO_2$ , 0.1098 g  $H_2O$ . — 0.1613 g Sbst.: 13.8 ccm N ( $17^\circ$ , 764 mm Hg).

$C_{13}H_{16}O_5N_2$ . Ber. C 55.68, H 5.76, N 10.00.  
Gef. » 55.53, » 5.93, » 9.98.

*p*-Nitroso-phenylglycin-*o*-carbonsäure-*eso*-methyl-*exo*-äthylester,  $ON.C_6H_3(CO_2CH_3).NH.CH_2.COOC_2H_5$ .

Zur Gewinnung des Ausgangsmaterials wurde Anthranilsäure-methylester mit Brom-essigsäure-äthylester erhitzt. Der krystallisierte Phenylglycin-carbonsäure-*eso*-methyl-*exo*-äthylester schmilzt in der Capillare bei  $48^\circ$ .

Das Verfahren der Nitrosierung lehnt sich durchaus an das beim Dimethylester angegebene Verfahren an. Auf 5 g des Esters wurden 1.5 g Nitrit verwendet. Die Ausbeute erreicht 50% der Theorie.

Der Nitrosoester krystallisiert aus Alkohol in schönen, grünen Nadelchen, die in der Capillare, von  $120^\circ$  an sinternd, bei  $125^\circ$  schmelzen (Zers.).

Ebenso wie der Diäthylester ist auch der gemischte Ester bedeutend löslicher in Alkohol und Äther als der Dimethylester.

0.1629 g Sbst.: 0.3214 g  $CO_2$ , 0.0783 g  $H_2O$ . — 0.1340 g Sbst.: 0.2653 g  $CO_2$ , 0.0622 g  $H_2O$ . — 0.1572 g Sbst.: 14.2 ccm N ( $17^\circ$ , 760 mm).

$C_{12}H_{14}O_5N_2$ . Ber. C 54.11, H 5.30, N 10.53.  
Gef. » 53.81, 54.00, » 5.38, 5.19, » 10.48.

*p*-Nitroso-phenylglycin-*o*-carbonsäure-*exo*-äthylester,  
 $ON.C_6H_3(COOH).NH.CH_2.COOC_2H_5$ .

20 g Phenylglycin-*o*-carbonsäure-*exo*-äthylester — der sowohl aus anthranilsaurem Alkali und Chlor-essigester wie durch Veresterung der Phenylglycin-carbonsäure leicht gewonnen werden kann — werden in 150 ccm rauchender Salzsäure gelöst und in eine 400 ccm fassende Flasche mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel gegeben, in deren Hals mittels eines Korkstopfens ein Pulverträger fest eingesetzt ist. Die Flasche wird gut mit Eis gekühlt und alsdann etwas mehr als ein Äquivalent mehlfeinen Natriumnitrits, 6.5 g, unter beständigem, kräftigem Schütteln im Laufe von etwa 5 Minuten eingetragen,

hierauf der Glasstopfen fest eingesetzt, und nochmals intensiv geschüttelt. Schon nach 30 Minuten hat sich eine ziemliche Menge gelber Krystalle abgeschieden und nach zweistündigem Stehen der Reaktionsflüssigkeit im Eise ist alles zu einer hellgelben Masse erstarrt. Man zerteilt sie durch starkes Schütteln, läßt noch eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen und saugt dann auf ein säurefestes Filter den Niederschlag scharf ab. Er stellt einen gelben, krystallinischen Kuchen vor, der außer wenig Chlornatrium nur Chlorhydrat des *p*-Nitrosophenyl-carbonsäureesters enthält. Mit ca 1 l Wasser verrieben, zerlegt sich das Chlorhydrat sofort in Salzsäure und den prachtvoll grünen Nitrosoester, der sofort abgesaugt, mehrmals gründlich mit Wasser angerieben und ausgewaschen, schließlich scharf abgesaugt und auf Ton sofort von der Hauptmenge anhaftenden Wassers befreit wird. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator erhält man 18.2 g Nitrosoester, entsprechend einer Ausbeute von 80.6 % der theoretischen. Die Substanz ist ohne jede Krystallisation analysenrein, was um so angenehmer ist, als die Krystallisation, für die eigentlich nur Benzol in Frage zu kommen scheint, mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Der Ester bildet lebhaft grüne Nadelchen oder amorphe Stücke, ist in trocknem Zustande recht beständig, in feuchtem aber rasch unter Bräunung zersetzt bzw. umgewandelt. In der Schmelzpunktscapillare erhitzt färbt er sich von etwa 80° an braun, um bei 115—116° unter Gasentwicklung zu schmelzen. Je nach der Art des Erhitzens verschiebt sich aber der Zersetzungspunkt, so daß die angegebenen Zahlen nicht zur genauen Charakterisierung der Substanz dienen können.

0.1717 g Sbst.: 0.3288 g CO<sub>2</sub>, 0.0736 g H<sub>2</sub>O. — 0.2088 g Sbst.: 19.8 ccm N (18°, 762 mm Hg).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 52.36, H 4.80, N 11.08.  
Gef. » 52.23, » 4.80, » 10.98.

Der Nitrosoester liefert mit Anilin und Äthyl-anilin in salzsaurer Lösung bei der Oxydation mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat blau-schwarze Niederschläge. Mit  $\beta$ -Naphthylamin entsteht auf gleiche Weise ein rotbrauner Farbstoff. Mit Benzyl- und Nitro-benzyl-cyanid gibt der Ester in absolut-alkoholischer Lösung auf Zusatz von Natriummethylat-Lösung gelbe Azomethin-Verbindungen. Besonders schön ist das mit Nitro-benzylcyanid erhältliche, das nach dem Trocknen glänzende, bronze-ähnliche Flitter vorstellt.

Auch ohne Zusatz von Cyanid scheidet die alkoholische Lösung des Nitrosoesters bei Zusatz von Natriummethylat-Lösung einen gelben Niederschlag aus, in dem vielleicht das Natriumsalz des Nitroso-indoxyl-carbonsäureesters vorliegt.

*p*-Nitroso-phenylglycin-carbonsäure-*exo*-methylester,  
 $\text{ON.C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H}).\text{NH.CH}_2.\text{COOCH}_3$ .

Der zur Darstellung des Nitroso-esters benötigte Phenylglycin-carbonsäure-*exo*-methylester wird weit bequemer als nach dem Verfahren von Vorlaender und v. Schilling<sup>1)</sup> durch 1-stündiges Kochen wäßrigen, anthranilsauren Kaliums mit Chlor-essigsäure-methylester gewonnen. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol erhält man 40 g Ester aus 50 g Anthranilsäure, entsprechend 52 % der Theorie. Schmelzpunkt (Capillare): 160°.

Zur Nitrosierung werden 20 g des Esters in eine beständig kräftig geschüttelte oder gerührte Menge von 150 ccm rauchender Salzsäure eingetragen (allmählich), dann die in einer 500 ccm-Stöpselflasche befindliche Lösung mit Eis abgekübt und mit 7 g mehlfeinen Natriumnitrits langsam versetzt, wobei fortgesetzt kräftig geschüttelt werden muß. Nachdem die in Eis gebettete Flasche noch 3 Stunden geschüttelt worden ist, wird auf ein säurefestes Filter abgesaugt, auf dem Filter die Substanz wiederholt mit Wasser angerührt und ausgewaschen. Das goldgelbe Chlorhydrat geht dabei unter anfänglicher Schmutzigbraunfärbung in den schön hellgrünen Nitrosoester über, der durch Aufstreichen auf Ton rasch von der Hauptmenge Wasser befreit und hierauf im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. So wird analysenreine, grüne Substanz in einer Menge von 15.5 g = 69.6% der theoretischen Ausbeute von 22.3 g erhalten.

Durch 5-stündiges Nitrosieren mit einem geringen Nitrit-Überschuß kann man die Ausbeute auf 84% steigern. Der Ester ist aber dann nicht so rein. Nachfolgende Analysen sind mit einem solchen Präparat ausgeführt, dafür die Analyse des reinen Produkts hier unterlassen und bei dem analog entstehenden Äthylester ausgeführt (s. oben).

0.1435 g Sbst.: 0.2674 g CO<sub>2</sub>, 0.0542 g H<sub>2</sub>O. — 0.1590 g Sbst.: 15.1 ccm N (18°, 772 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 50.40, H 4.23, N 11.77.

Gef. » 50.82, » 4.23, » 11.14.

Der reine Nitroso-ester zersetzt sich in der Capillare bei 115—116°. Versuche, ihn umzukristallisieren, hatten bis jetzt wenig Erfolg, da sich rasch braune, flockige Substanz ausscheidet, auch bei Anwendung von Benzol unter Überleitung von Kohlensäure.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

<sup>1)</sup> Vorlaender und v. Schilling, B. 33, 553 [1900].