

p-Benzolazo-*vic.*-*o*-xylidin. Bei dem Kuppelungsversuch, der gleichfalls mit 3 g Base ausgeführt wurde, schied sich sofort eine dunkelrote, ölige Substanz ab, die auch bei längerem Stehen nicht fest wurde. Das Produkt wurde daher ebenso aufgearbeitet, wie das eben besprochene. Die durch Ammoniak aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Aminoazoverbindung war anfangs zäh, konnte jedoch durch Behandlung mit Petroläther und Benzin in den krystallinen Zustand übergeführt werden.

Derbe, rubinrote Prismen aus Benzin. Schmp. 96.5—97.5°. Im allgemeinen leicht löslich.

0.2146 g Sbst.: 34.9 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{14}H_{15}N_3$. Ber. N 18.7. Gef. N 18.7.

Marburg. Chemisches Institut.

211. J. Lifschitz und F. W. Jenner: Chromoisomere Salze und Chromoester aus *p*-Nitro-benzylcyanid.

(Eingegangen am 6. September 1915.)

Während die Salzbildung der aliphatischen Nitrokörper völlig klargestellt erscheint, bedarf diejenige der aromatischen noch eingehender weiterer Untersuchung. Dies gilt insbesondere von den so interessanten Variochromie-Erscheinungen, unter denen die beim *p*-Nitro-phenyl-nitromethan beobachteten¹⁾ die erste Stelle einnehmen.

Dieser fast farblose Körper liefert nämlich vier farbverschiedene Salzreihen, die aber in Lösung sämtlich optisch identisch sind, so daß nicht einmal ein Isomeriebeweis im gewöhnlichen Sinne möglich war.

Wollte man aber selbst auf Grund der kürzlich²⁾ von A. Hantzsch aufgestellten Kriterien alle diese Salzreihen für Isomere ansehen, so wäre doch immer noch eine Konstitutionsbestimmung der Isomeren undurchführbar. Zur weiteren Aufklärung dieser Verhältnisse schien deshalb eine Untersuchung der Salzbildung möglichst einfacher, analoger und homologer Stoffe, bei denen besser charakterisierte, auch in Lösung beständige Isomere und eventuell die entsprechenden farbigen Ester zu fassen wären, wünschenswert.

¹⁾ A. Hantzsch und A. H. Salway, B. 40, 1533 [1907]. Salway, Dissert., Leipzig 1906.

²⁾ B. 48, 789 [1915].

Beides gelingt, wie im Folgenden gezeigt wird, weitgehend schon bei dem *p*-Nitro-benzylcyanid I, das gegenüber dem *p*-Nitrophenyl-nitromethan II auch insofern einfachere Verhältnisse bietet, als



es nur eine in erheblichem Umfange zur Salzbildung unter Umlagerung befähigte Gruppe enthält. Salze vom Typus III dürften wohl nur ausnahmsweise und nur von speziellen Metallen (Hg, Ag?) erhältlich sein.

Die Isolierung der Salze des *p*-Nitrobenzylcyanids scheint bisher noch nicht mit Erfolg versucht worden zu sein. Auch Hewitt, Pope und Willett¹⁾, die die Salzbildung optisch verfolgten, bedienten sich alkoholischer Cyanidlösungen, die einen Überschuß von Alkali enthielten. Gerade deshalb ist aber bisher die Existenz zweier wohldefinierter und interessanter chromoisomerer Salzreihen aus *p*-Nitrobenzylcyanid übersehen worden.

Die Darstellung der Salze dieses Nitrokörpers bietet allerdings, wie aus dem experimentellen Teile hervorgeht, Schwierigkeiten, doch gelingt es mindestens, die Natrium- und Kaliumsalze in einigermaßen befriedigender Reinheit als fast schwarze, krystalline Pulver zu fassen. Die prächtig permanganatrote, alkoholische Lösung der frisch dargestellten Salze wird beim Stehen im verschlossenen Gefäße — beim Natriumsalz rascher als beim Kaliumsalz — allmählich mißfarbig und schließlich rein smaragdgrün und enthält dann das chromoisomere Salz, das man auch durch mehrstündiges Erhitzen des roten auf ca. 105° bzw. 130° oder längeres Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur erhält. Diese Umwandlung, die in allen Fällen um so langsamer erfolgt, je positiver das Alkalimetall ist, vollzieht sich im Exsiccator, unter Vakuum, unter nicht lösenden Medien, im Licht oder Dunkel. Sie wird aber sehr beschleunigt und in wenigen Minuten vollständig, wenn man der roten, alkoholischen Lösung freies Cyanid zufügt oder Kohlensäure einleitet, während umgekehrt überschüssiges Alkali die rote Form stabilisiert. Da grüne saure Salze nicht gefaßt werden konnten, darf man somit sagen, daß die roten Salze alkali-beständig, die grünen säurebeständig sind.

Die so — praktisch ohne Gewichtsverlust — erhaltenen grünen Salze besitzen, wie die Analysen zeigen, die gleiche Zusammensetzung und Reinheit wie die roten; die Farbenverschiedenheit kann daher nicht auf Verunreinigungen, als welche übrigens nur freies *p*-Nitrobenzylcyanid in Betracht kommen könnte, zurückgehen. Überdies gelingt

¹⁾ Soc. 101, 1770 [1912].

es, wie wir zeigen werden, den der grünen Reihe entsprechenden grünen *aci*-Nitroester völlig rein darzustellen.

Beide Salze ergeben endlich bei der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung¹⁾ Werte, die auf monomolekulares, teilweise dissoziiertes bzw. alkoholisiertes Salz passen, und zwar zeigen gleich konzentrierte rote und grüne Lösungen in Methylalkohol unter genau gleichen Bedingungen praktisch gleiche Siedepunkterhöhungen²⁾.

	Sbst.	Lösungs- mittel	Δ	Mol.-Gew. ber.	gef.
Rotes Na-Salz	0.2 g	15.83 g	0.098	184	119.9
Grünes Na-Salz	0.2 •	15.83 »	0.095	184	123.7

Wir haben hier also in der Tat zwei isomere Salzreihen, die im festen Zustande und in Lösung langsam in einander umwandelbar sind und in ein und demselben Medium mit verschiedener Farbe löslich sind.

Da diese Salze den grünen und violetten des *p*-Nitrophenyl-nitromethans offenbar ganz analog sind, so ist indirekt auch für diese die Isomerie sehr wahrscheinlich; da endlich in unserem Falle keine roten und gelben, denen des *p*-Nitrophenyl-nitromethans entsprechenden Salze auftreten, dürften diese letzteren der Salzbildung an der »aliphatischen« Nitrogruppe des *p*-Nitrophenyl-nitromethans ihre Existenz verdanken.

Farbige Ester aus *p*-Nitrobenzylcyanid konnten nur von der grünen Reihe gefaßt werden. Hierzu kann man einmal das nie ganz rein erhältliche Silbersalz in kalter, acetonischer Lösung mit Methyljodid behandeln, oder aber die reinen Natriumsalze in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid auf dem Wasserbade umsetzen und den grünen Ester, wie im experimentellen Teil dargelegt wird, aus dem Reaktionsgemisch extrahieren. Die Darstellung des Esters erfordert namentlich im letzteren Falle größte Sorgfalt, ist aber keineswegs schwierig.

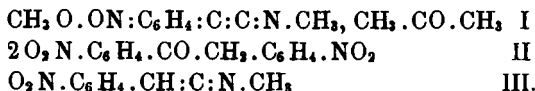
Der aus Silbersalz in Aceton hergestellte, prächtig smaragdgrüne Blättchen bildende und stets etwas nach Carbylamin riechende Ester ist ein Dimethylester und enthält überdies ein Molekül Aceton, das durch Erhitzen nicht zu entfernen ist.

Weder durch Behandlung mit Säuren noch mit Alkali, in dem sich der Ester mit prächtig tiefblauer Farbe löst, ließ sich ein Abbau zu wohlcharakterisierten Produkten erzielen. So erhält man als Endprodukt der HCl-Behandlung sehr geringe Mengen eines braunen Stoffes, der sich in Alkali mit prächtig violetten oder blauen Farb-

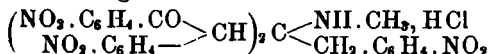
¹⁾ Die Ausführung der Messungen geschah in genau gleicher Weise wie bei den früheren Messungen des einen von uns (L.). B. 46, 3233 [1913].

²⁾ Weitere Daten wird die Zürcher Dissertation von F. W. Jenner enthalten.

tönen löst, während bei der Behandlung mit Alkali Carbylamin entweicht und ein kompliziertes Gemisch ganz schlecht charakterisierter, flockiger, brauner Körper und Farbstoffe gebildet wird. Vermutlich entsteht im ersten Falle hauptsächlich Dinitro-desoxybenzoin II, das sich mit halbverseiftem Ester III:



u. a. zu der Verbindung

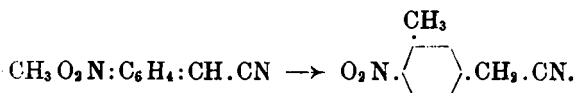


kondensiert; da es bisher nicht gelang, dieses und ähnliche Produkte selbst in befriedigender Ausbeute zu fassen, geben wir diese Formulierung unter Vorbehalt.

Der Ester selbst wäre danach gemäß Formel I konstituiert, womit seine Farbe und sein Verhalten übereinstimmen würden.

Völlig klargestellt konnten dagegen die Verhältnisse bei dem aus Natriumsalz hergestellten, ebenfalls smaragdgrünen Monomethylester werden.

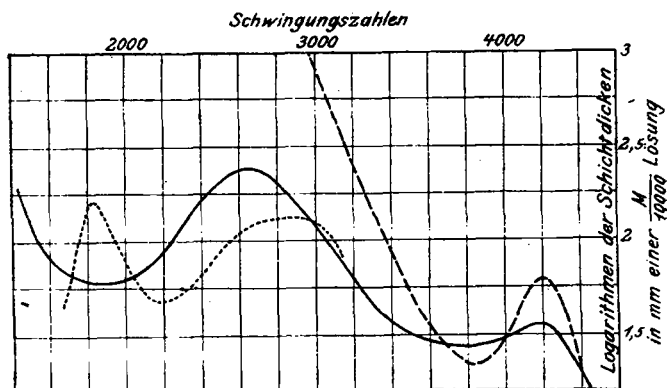
Löst man den reinen, frisch dargestellten Ester in Äther und leitet einige Blasen Salzsäure ein, so schlägt die tiefgrüne Farbe der Lösung unter Regenerierung von *p*-Nitrobenzylcyanid in Gelb um. Versetzt man umgekehrt die grüne alkoholische Lösung mit Äthylat, so tritt alsbald infolge Verseifung die permanganatrote Farbe des Alkalisalzes auf. Aber schon beim Aufbewahren verwandelt sich der Ester allmählich in einen hellgelben, isomeren Stoff, der viel weniger ätherlöslich ist und sich als das Nitril der 4-Nitro-3-methylphenyllessigsäure (Nitro-*m*-toluylsäurenitril) erwies:



Diesen Stoff stellten bereits Barger und Evins¹⁾ durch Nitrieren der betreffenden Toluyllessigsäure dar. Der Schmelzpunkt von 52°, den diese Autoren angeben, kommt indes nur dem rohen, von Barger und Evins durch Destillation, von uns direkt erhaltenen Produkte zu. Durch sorgfältiges Umkrystallisieren, abwechselnd aus Wasser und Alkohol, gelangt man dagegen schließlich zu dem reinen, bei 63° scharf schmelzenden Stoffe. Es sei bemerkt, daß schon geringe Beimengungen den Schmelzpunkt dieses und ähnlicher Nitrile sehr stark erniedrigen.

¹⁾ G. Barger und A. J. Ewins, Soc. 97, 2253.

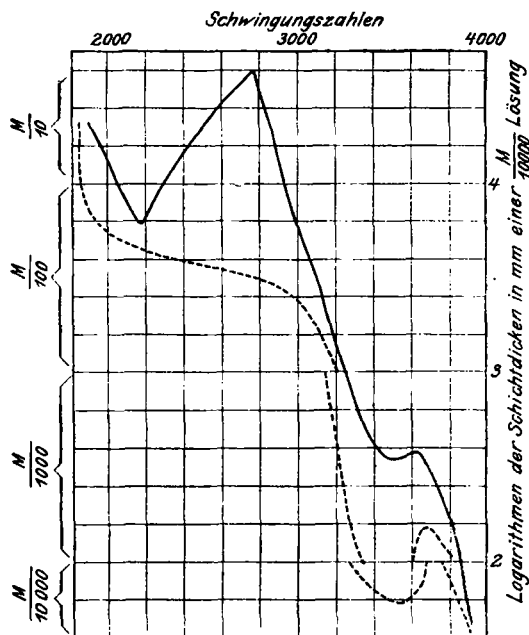
Tafel I.



----- *p*-Nitrobenzylecyanid in Äthylalkohol
 ————— Rotes Na- und K-Salz in Methylalkohol
 Grünes Na-Salz und Monomethylester in Methylalkohol

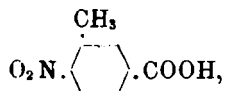
} von ca. 3100 an
 } identisch

Tafel II.



————— Chinon in Äthylalkohol
 ----- Benzochinhydrone in Äthylalkohol.

Durch rasche Oxydation mit Permanganat und Alkali liefert das Nitril die Nitro-methylbenzoesäure vom Schmp. 218°¹⁾,

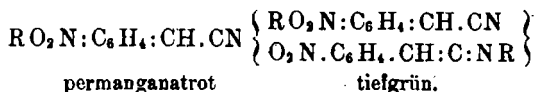


während *p*-Nitro-benzylcyanid *p*-Nitro-benzoesäure (Schmp. 235°) liefert. Die Verschiedenheit der beiden Säuren wurde durch die Mischprobe bestätigt.

Farbe und chemisches Verhalten lassen für den Ester nach Obigem nur die Formulierung als echten *aci*-Nitroester zu.

Die Chromoester des *p*-Nitro-benzylcyanids sind die ersten wirklich stabilen, einige Zeit haltbaren *aci*-Nitroester aus aromatischen Nitrokörpern; wie sehr viel stabiler sie sind als z. B. der von Hantzsch und Gorke gefaßte aus *o*-Nitrophenol, geht schon aus der Darstellungsweise zur Evidenz hervor.

Zur Konstitutionsbestimmung der isomeren und farbigen Salze und Ester ist zunächst zu bemerken, daß in beiden Reihen Salzbildung nur an der Nitrogruppe erfolgt sein kann. Immerhin war noch zu prüfen, ob vielleicht, wie es der eine von uns (L.) früher für die Nitrophenyl-nitromethan-Salze erwogen²⁾, die grüne Reihe als halbchinoid aufgefaßt werden könnte, hierfür schien auch das Verhalten des



Dimethylesters zu sprechen.

Diese Annahme wird indes durch die optische Untersuchung widerlegt. Die Spektren des grünen und des roten Salzes sind nämlich nach Tafel I im Ultraviolett identisch, im Sichtbaren offenbar wenigstens analog. Die Banden des grünen Salzes und Esters sind nur weiter nach kürzeren Wellen verschoben. Dagegen unterscheiden sich die Spektren von Chinon und Chinhydron nach Tafel II, besonders im sichtbaren Teile des Spektrums, sehr erheblich, das Chinonband hat einer breiteren und viel intensiveren, aber verwaschenen Stufe Platz gemacht. Auch die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes ist beim grünen Salze wenigstens nicht in vergleichbarem Maße zu beobachten³⁾.

¹⁾ Erich Müller, B. 42, 431 [1909].

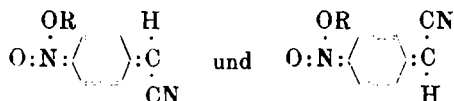
²⁾ Die Änderungen der Lichtabsorption bei der Salzbildung organischer Säuren. Stuttgart 1914 (Ahrens-Herz).

³⁾ Die Spektren wurden mit einem Hilgerschen Quarz-Spektrographen des Gerichtl.-mediz. Institutes der hiesigen Universität aufgenommen. Lichtquelle: Eisenbogen 5 A. 65 V. Platten: Wratten »M« und »Panchromatic«. Zwischen Bogen und Balyrohr wurde eine Quarzlinse eingeschaltet. Expo-

Spricht man das Spektrum des roten Salzes, wie das schon Hewitt und Mitarbeiter mit Recht getan haben¹⁾, als chinoid an, so gilt danach jedenfalls dasselbe auch von dem grünen — ganz in Übereinstimmung mit der chemisch notwendigen Formulierung des grünen Esters als chinoidem *aci*-Nitroester.



Die Verschiedenheit der Salze geht also nicht auf Strukturisomerie zurück. Da eine Nebenvalenzbeziehung zur CN-Gruppe die Schließung eines 8- oder 7-Ringes fordern würde und überhaupt sehr unwahrscheinlich wäre, scheint uns die Annahme sterischer Verschiedenheit, etwa den Bildern:



entsprechend, am naheliegendsten. Die hiermit zur Diskussion gestellten Formeln stehen jedenfalls mit dem optischen Befund im Einklang. Die analoge Formulierung wäre dann auch für die violetten und grünen Salze des Nitrophenyl-nitromethans anzunehmen, eine Anschauung, die an weiterem experimentellen Material zu prüfen sein wird. Wir möchten noch darauf hinweisen, daß nach Tafel II übrigens das Spektrum des Chinhydrons keinerlei Analogie zu demjenigen echter Farbstoffe aufweist, was im Hinblick auf die kürzlich von P. Pfeiffer²⁾ entwickelte Theorie der Farbstoffchromophore von Interesse ist. Die Farbstoffe verhalten sich optisch nicht einfach wie »intramolekulare Chinhydron«, die Anwesenheit eines einzelnen, stark ungesättigten Zentralatoms ist vielmehr für das Zustandekommen des Farbstoffspektrums von Wichtigkeit. Die Pfeiffersche Theorie wird hierdurch natürlich schon deshalb nicht berührt, weil ja immerhin die Additionsverbindungen gegenüber den Komponenten stärker und tiefer farbig sind, wenn auch der entsprechende spektrale Unterschied zwischen ungesättigter Komponente und Additionsverbindung von Klasse zu Klasse verschiedener Natur sein mag.

Eine Diskussion dieser Verhältnisse wird erst auf Grund eines größeren Kurvenmaterials möglich sein.

sition 15 Sek. Die Länge des Spektrums zwischen $\lambda = 2200$ und 6000 A. E. betrug 164 mm. Dem Direktor des Gerichtl.-mediz. Institutes Hrn. Prof. Dr. H. Zangger sowie Hrn. Dr. Rob. Heller möchten wir für ihr freundliches Entgegenkommen auch an dieser Stelle bestens danken.

¹⁾ J. F. Hewitt, F. G. Pope und W. J. Willett, Soc. **101**, 1770 [1912]. Unsere Kurven stimmen mindestens qualitativ mit den von diesen Forschern schon z. T. gemessenen überein, soweit dies bei dem verschiedenen Material möglich ist.

²⁾ A. **404**, 1.

Experimentelles.

Das erforderliche *p*-Nitro-benzylcyanid wurde z. T. aus Benzylcyanid hergestellt¹⁾, z. T. von Kahlbaum bezogen und durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt. Vollkommen rein und fast farblos wird es durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol erhalten. Zur Darstellung befriedigend reiner roter Natrium- und Kaliumsalze ist folgende Vorschrift einzuhalten.

2 g Cyanid werden in der eben genügenden Menge siedenden, absoluten Alkohols gelöst und die heiße Lösung unter heftigem Schütteln mit der berechneten Menge Alkoholat versetzt, rasch abgekühlt und trockner Äther hinzugefügt. Man saugt rasch auf bedeckter Nutsche ab und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure und Kali.

Analysen²⁾. Na-Salz. Ber. Na 12.5, N 15.22%.

0.1000 g Sbst.: 0.0370 g Na_2SO_4 , 12.0% Na. — 0.1000 g Sbst.: 0.0366 g Na_2SO_4 , 11.87% Na. — 0.1002 g Sbst.: 14.0 ccm N (18.5°, 725 mm), entspr. 15.61% N.

K-Salz. Ber. K 19.51, N 18.99%.

Je 0.1000 g Sbst.: 0.0424 g, 0.0422 g K_2SO_4 entsprechend 19.04 und 18.95% K. — 0.1014 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 719 mm) entspr. 18.79% N. — 0.1000 g Sbst.: 12.5 ccm N (21°, 721 mm) entspr. 18.77% N.

Die Verbrennung tritt etwas plötzlich ein, geht dann aber ruhig zu Ende.

Versuche, das rote Rubidiumsals mittels alkoholischen Rubidiumhydrates³⁾ in analoger Weise zu fassen, führten zu Präparaten, die immer etwas zu wenig Rubidium enthielten, z. B. 0.1000 g Sbst.: 0.0525 g Rb_2SO_4 = 33.61 % Rb, während 34.68 % Rubidium berechnet werden.

Die Salze lösen sich, frisch bereitet, mit intensiv permanganatroter Farbe in Alkoholen. Beim Stehen werden diese Lösungen, am raschesten die des Natriumsalzes (in ca. 3 Stunden, die des Kaliumsalzes in ca. 24 Stunden) mißfarbig und endlich rein smaragdgrün. Die festen Salze wandeln sich beim längeren Aufbewahren schon bei gewöhnlicher Temperatur in die grünen um, und zwar wiederum am raschesten das Natriumsalz (8—14 Tage). Eine 9 Monate lang aufbewahrte Probe des Rubidiumsalses war dagegen nur oberflächlich in grünes Salz übergegangen.

Die Umwandlung erfolgt dagegen ziemlich rasch bei höherer Temperatur, und zwar ist sie beim Natriumsalz in 5—6 Stunden bei 105° vollständig, beim Kaliumsalz erst bei 130—133° nach ca. 10 Stunden.

¹⁾ Gabriel, B. 14, 2342 [1881].

²⁾ Die Analysen beziehen sich auf unabhängige, reinste Präparate. Weitere Daten wird die Dissertation von F. W. Jenner enthalten.

³⁾ Von Kahlbaum bezogen.

Das Rubidiumsalz bleibt auch bei tagelangem Erhitzen auf 135° unverändert; bei noch höherer Temperatur tritt vollständige, plötzliche Zersetzung unter Gasentwicklung, Aufblähen und Hinterlassung eines schwarzen, in organischen Medien unlöslichen Rückstandes ein.

Der beobachtete Gewichtsverlust bei der Umwandlung betrug höchstens 0.5%, war aber meist sehr viel geringer (bis 0.05%) und rührt wohl hauptsächlich von geringen Mengen dem roten Salze noch anhaftenden Alkohols oder Feuchtigkeit her.

Die Zusammensetzung der grünen Salze ist die gleiche wie die der roten: Na = 12.5, N = 15.22%. K = 19.51, N = 13.99%.

Na-Salz: 0.1970 g Sbst.: 0.0712 g Na₂SO₄, 11.72% Na. — 0.0999 g Sbst.: 0.0365 g Na₂SO₄, 11.84% Na. — 0.1000 g Sbst.: 0.0373 g Na₂SO₄, 12.10% N. — 0.1022 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 724 mm) = 15.74% N. — 0.1000 g Sbst.: 14.1 ccm N (19°, 724.6 mm) = 15.71% N.

K-Salz: 0.0980 g Sbst.: 0.0413 g K₂SO₄, 18.93% K. — 0.0997 g Sbst.: 0.0420 g K₂SO₄, 19.09% K. — 0.1000 g Sbst.: 12.3 ccm N (20°, 726 mm) = 13.69% N.

Die grünen Salze regenerieren, ebenso wie die roten, mit Säuren *p*-Nitrobenzylcyanid. Setzt man zur grünen Lösung Alkoholat, so schlägt die Farbe in Permanganatrot um, umgekehrt liefern rote Lösungen, mit Cyanid oder auch CO₂ versetzt, grüne.

Saure grüne Salze konnten aus Lösungen von 2 Mol. Cyanid und 1 Mol. Alkoholat nicht gefaßt werden; es entstehen stets die roten neutralen Salze.

Die übrigen Salze des *p*-Nitrobenzylcyanides konnten auf keine Weise in reinem Zustande erhalten werden. Die durchweg grünen, z. T. prächtig krystallinen Produkte doppelter Umsetzung mit den Alkalisalzen sind auch nicht annähernd analytisch rein.

Das unreine grüne Silbersalz konnte immerhin zur Umsetzung mit Jodmethyl benutzt werden; man erhält dabei den grünen

Dimethylester: 8 g des Salzes wurden in der nötigen Menge Aceton gelöst und die filtrierte Lösung in einer Flasche mit eingeschliffenem Stopfen mit 40 g Jodmethyl 12 Stunden geschüttelt. Die vom Jodsilber abfiltrierte grüne Lösung wird im Exsiccator verdunstet, der prächtig tiefgrüne krystalline Rückstand wird aus Aceton umgelöst.

0.0947 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 728 mm) = 11.59% N.

Mikroanalyse: 2.715 mg Sbst.: 0.265 ccm N (18°, 735 mm) = 11.07% N. — 9.01 mg Sbst.: 20.84 mg CO₂, 2.495 mg H₂O.

O₂N.C₆H₄.C(CH₃)₂.CN + 1 CH₃.CO.CH₃.

Ber. N 11.29, C 62.90, H 6.45.

Gef. » 11.59; 11.07, » 63.08, » 3.10.

Der Ester riecht schon bei gewöhnlicher Temperatur nach Isocyanitril. Er ist in Alkoholen, Aceton und organischen Medien leicht

löslich; mit Kali schlägt die grüne Farbe in tiefblau um (Unterschied von Monomethylester und freier Säure).

Die blaue Lösung in alkoholischem Kali färbt sich beim 4-stündigen Kochen unter Carbylaminentwicklung allmählich dunkelbraun bis schwarz; beim Erkalten erhält man ein schwarzbraunes, schlecht charakterisiertes Kaliumsalz, das mit Salzsäure eine gelbbraune, flockige Säure liefert, die nicht rein erhalten werden konnte.

Beim Kochen des Esters mit Salzsäure erhält man als Endprodukt einen bei ca. 210° schmelzenden, aus Alkohol umkrystallisierbaren, braunen Körper, der sich in Alkalien violett bis blaurot löst, in sehr geringer Menge.

Mikroanalyse: 9.870 mg Sbst.: 20.300 mg CO_2 , 3.650 mg H_2O .

$\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}_6\text{Cl} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HCl}$ } Ber. C 56.6, H 3.70.
 $(\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_n$ } Gef. » 56.09, » 4.14.

Zur Darstellung des Monomethylesters werden 5 g Natriumsalz in 150–200 ccm Methylalkohol gelöst, mit 25 g Jodmethyl versetzt und höchstens 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei die Lösung allmählich tiefgrün wird. Man gießt das Reaktionsgemisch in eine geräumige Krystallisierschale und verjagt Alkohol und Methyljodid möglichst rasch auf dem Wasserbade. Der sirupöse Rückstand wird im Vakuumexsiccator getrocknet. Zur Entfernung des Natriumjodids trägt man sodann das Reaktionsprodukt in jeweils sehr kleinen Portionen in ein Schälchen mit destilliertem Wasser ein und erwärmt unter Umrühren rasch auf ca. 40° , wobei der Ester schmilzt und obenauf schwimmt. Sobald dies erreicht ist, kühlt man unter Umrühren mit Eis-Kochsalz, wobei der Ester wieder erstarrt und von der Jodnatriumlauge abgesaugt werden kann; alle Operationen müssen äußerst rasch erfolgen. Der so erhaltene abgepreßte und getrocknete Ester ist noch unrein; man erhält z. B. bei der Analyse nur 55.19% C und 14.2% N, während 60.3% C und 15.99% N berechnet werden.

Zur Reinigung behandelt man das Rohprodukt mit trockenem Äther, wobei der Ester mit prächtig tiefsmaragdgrüner Farbe in Lösung geht, während ein ätherunlöslicher, dunkelgrüner Stoff, offenbar ein Natriumsalz, mit 9.09% Stickstoffgehalt, hinterbleibt. Die ätherische Lösung wird im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure und Kali möglichst rasch verdunstet; der Ester hinterbleibt in grünen, glänzenden Krystallaggregaten, die schon unter 40° schmelzen.

0.1000 g Sbst.: 14.2 ccm N (18° , 727 mm) = 15.93% N. — 0.1000 g Sbst.: 14.4 ccm N (21° , 726 mm) = 15.97% N. — 0.1000 g Sbst.: 0.2220 g CO_2 = 60.54% C. — 0.1000 g Sbst.: 0.2236 g CO_2 = 60.96% C. Ber.: 15.99% N, 60.3% C.

Der frisch bereitete, reine Ester löst sich in organischen Medien mit prächtig smaragdgrüner Farbe, die durch Alkali sofort in Permanganatrot, durch Salzsäure in Gelbbraun umschlägt, wobei p-Nitrobenzyl-

cyanid regeneriert wird. Er ist im Vakuumexsiccator etwa 48 Stunden haltbar, an der Luft und langsam auch im Vakuum lagert er sich allmählich zu einem hellgelben, in Äther viel weniger löslichen Stoffe um, der auch als einziges Produkt erhalten wird, wenn bei der Esterdarstellung nicht rasch oder sorgfältig genug gearbeitet wird. Bringt man eine ätherische Esterlösung in einer Schale zum Verdunsten und läßt die grüne Krystallmasse an der Luft stehen, so überzieht sie sich bald mit einer gelben Schicht, unter der noch unveränderter Ester liegt, bis schließlich alles umgewandelt ist. Der erhaltene Körper schmilzt unscharf bei 52°. Durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 63°. Der Körper besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der Ester:

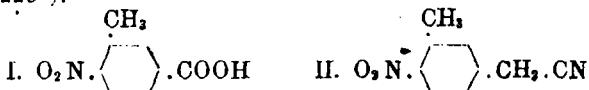
0.0800 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 721 mm) = 16.03% N. — 0.1000 g Sbst.: 0.2226 g CO₂ = 60.71% C.

Er ist in siedendem Alkohol leicht, schwerer in siedendem Wasser löslich. Zur Sicherung seiner Identität mit dem von Barger und Ewins¹⁾ dargestellten, wurde er mit alkalischem Permanganat oxydiert. Hierzu löst man ihn in siedendem Wasser, versetzt mit Alkali und fügt zu der siedenden, tiefroten Lösung Permanganat, bis die Farbe bestehen bleibt; das überschüssige Permanganat wird in üblicher Weise zerstört, und das klare, nunmehr gelbe, alkalische Filtrat vom Braunstein angesäuert und ausgeäthert.

Der gelbe, getrocknete Ätherextrakt hinterläßt beim Verdunsten eine fast farblose krystallisierte Säure, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei ca. 220° schmilzt.

p-Nitrobenzylcyanid liefert bei gleicher Behandlung *p*-Nitrobenzoesäure vom Schmp. 235°.

Eine Mischprobe der beiden Säuren schmilzt sehr unscharf und ist bei 230° völlig verflüssigt. Das Oxydationsprodukt des Umwandlungsproduktes ist danach identisch mit der Säure I von E. Müller (Schmp. 220°):



und das Umwandlungsprodukt hat somit die Formel II und ist mit Barger und Ewins Nitril identisch, womit auch alle Eigenschaften desselben übereinstimmen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ l. c.

Berichtigungen zu Nekrologen.

Jahrg. 48, Heft 10, S. 1023: Der Geburtsort von Hugo Müller ist Tipschenreuth in Bayern, nicht Wunsiedel.

Jahrg. 48, Heft 13, S. 1311: Das Geburtsjahr von Martin Goldschmidt ist 1843, nicht 1834.