

Der beim Kochen mit Wasser zurückbleibende Theil des Gemenges lieferte aus Alkohol umkrystallisirt ziemlich starke, undurchsichtige, weisse Nadeln, welche bei  $174^{\circ}$  constant schmelzen und sich gegen Säuren und Alkalien indifferent verhalten. Doch reichte die aus mehreren Operationen herstammende Menge nicht zu einer Analyse aus.

Es ist auffällig, dass trotz der grossen Aehnlichkeit des Phenylglycocolls mit dem Tolyglycocoll der Process beim Schmelzen mit Harnstoff so verschieden verläuft und auch die Endprodukte so erheblich in ihren Eigenschaften differiren. Denn während die Bildung von Phenylhydantoin verhältnissmässig glatt vor sich geht, laufen bei der Operation in der Tolyreihe offenbar verschiedene Reactionen neben einander her; während ferner die Phenylhydantoinssäure eine sehr ephemere Existenz hat, zeichnet sich die Tolyhydantoinssäure durch ausserordentliche Beständigkeit und Unlöslichkeit aus.

## 282. P. Schwebel: Ueber die Einwirkung von Bromwasser und von salpetriger Säure auf Phenylglycocoll.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXV.)

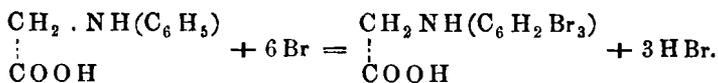
Da mir bei Gelegenheit der Arbeit über aromatische Hydantoïne grössere Mengen Phenylglycocoll zu Gebote standen, habe ich gleichzeitig das Verhalten desselben zu Bromwasser und zu salpetriger Säure untersucht und gefunden, dass das Phenylglycocoll in ersterer Hinsicht dem Anilin nahe steht, in letzterer aber dem Charakter eines secundären Amins entspricht. Es wird, wie Landolt <sup>1)</sup> dies beim Anilin gezeigt hat, selbst aus sehr verdünnten Lösungen durch Bromwasser als Tribromverbindung ausgefällt, und liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosophenylglycocoll.

### Tribromphenylglycocoll.

Versetzt man eine verdünnte wässrige Auflösung von Phenylglycocoll tropfenweise mit Bromwasser, so wird jeder Tropfen augenblicklich entfärbt und ein weisser Niederschlag erzeugt. Wenn nun durch den letzten hinzugefügten Tropfen die Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt wird und die Färbung nicht nach einiger Zeit wieder verschwindet, so ist die Reaction beendet und alles Phenylglycocoll in die Bromverbindung übergeführt. Der flockige, weisse Niederschlag, der sich bald absetzt, ist in kaltem Wasser absolut unlöslich und löst sich kaum in heissem Wasser, ebensowenig in Säuren oder Alkalien; dagegen wird er von heissem Alkohol aufgenommen, ohne dass er sich beim Erkalten wieder ausscheidet. Es gelang schliesslich, ihn

<sup>1)</sup> Landolt, diese Berichte II, S. 770.

durch längeres Kochen in Eisessig zu lösen und daraus umzukrystallisiren. Die Bromverbindung stellt dann getrocknet eine farblose Masse dar, die aus mikroskopischen Nadeln besteht; sie ist, wie die Analyse ergibt, ein Tribromsubstitutionsprodukt, und die drei Atome Brom sind in den aromatischen Kern eingetreten, da sie sich durch Kochen mit Alkalien nicht eliminiren lassen:



Es ergaben bei der Analyse:

1) 0.2520 Gr. Substanz 0.0472 Gr. Wasser und 0.2246 Gr. Kohlensäure.

2) 0.3184 Gr. Substanz 0.4663 Gr. Bromsilber.

	Berechnet		Gefunden	
	1	2	1	2
C <sub>8</sub>	96	24.74	24.31	—
H <sub>6</sub>	6	1.55	2.07	—
Br <sub>3</sub>	240	61.86	—	62.28
N	14	3.61	—	—
O <sub>2</sub>	32	8.34	—	—
	388	100.00.		

#### Nitrosophenylglycocoll.

Man löst das Phenylglycocoll in Schwefelsäure und fügt so lange Kaliumnitrit hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht; die durch Suspension desselben getrübe Flüssigkeit scheidet alsbald eine reichliche Menge feiner braungefärbter Nadeln aus, welche abfiltrirt und aus mässig erwärmtem Wasser nach Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wurden. Jedoch gelingt es schwer, die Substanz, besonders in grösserer Menge, vollkommen zu reinigen, da sie sich ausserordentlich leicht beim Erwärmen ihrer Lösung zersetzt. Am reinsten erhielt ich sie unmittelbar bei der Reaction, nachdem ich die ersten, mit braunem Oel und Harz untermengten Portionen abfiltrirt hatte, aus der Mutterlauge in langen, glänzenden, gelben Nadeln, welche sehr spröde sind und bei 105° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen entwickelt der Körper einen nitrobenzolartigen Geruch, und es bleibt eine rothe Flüssigkeit zurück. Derselbe ist eine Nitrosoverbindung und zeigt die Liebermann'sche Farbenreaction mit Phenol und Schwefelsäure in ausgezeichneter Weise.

Bei der Analyse ergaben:

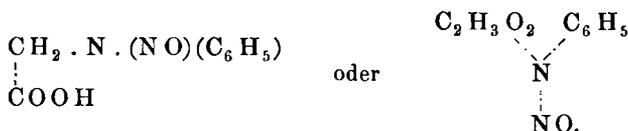
1) 0.2230 Gr. Substanz 0.1022 Gr. Wasser und 0.4390 Gr. Kohlensäure.

2) 0.2516 Gr. Substanz 0.1150 Gr. Wasser und 0.4920 Gr. Kohlensäure.

3) 0.2518 Gr. Substanz bei 761 Mm. Bar. und 15° Temperatur ein Volumen von 33.8 Cbm. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden		
			1	2	3
C <sub>8</sub>	96	53.33	53.69	53.33	—
H <sub>8</sub>	8	4.44	5.09	5.07	—
N <sub>2</sub>	28	15.56	—	—	15.74
O <sub>3</sub>	48	26.67	—	—	—
	180	100.00.			

Die Substanz ist also Nitrosophenylglycocoll oder Phenylglycol-nitrosamin:



Dasselbe ist in Alkohol und Aether ausserordentlich löslich, leicht löslich in warmem Wasser, weniger in kaltem, und zersetzt sich beim Kochen. Dabei zeigt das Nitrosophenylglycocoll alle Eigenschaften einer Säure: es wird von Ammoniak mit Begierde aufgenommen und auf Zusatz von Salzsäure zum Theil in Oeltropfen, zum Theil in kleinen Krystallen wieder ausgeschieden; es löst sich in Natriumcarbonat unter Aufbrausen, und das entstehende Natriumsalz giebt mit Silbernitrat einen reichlichen, gelben Niederschlag, der, unter dem Mikroskop betrachtet, aus sternförmigen Krystallen besteht und sich beim Kochen mit Wasser zersetzt.

## Correspondenzen.

283. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Journal für pract. Chemie (No. 5) giebt Hr. Fittica eine ausführliche Beschreibung seiner ausgedehnten Untersuchungen über Nitrobenzoësäuren, von denen er bereits verschiedene Mittheilungen in den Berichten (1875—1877) veröffentlicht hat. Hr. Fittica hält natürlich seine Ansicht über die Existenz der sog. vierten Nitrobenzoësäure (Schmpkt. 127°), deren Bereitungsweise Ber. X, 481 angegeben ist, fest. Ihr Bariumsalz krystallisirt nach Hrn. Fittica mit 4H<sub>2</sub>O und ihr Aethyläther, dargestellt aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl unter Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung schmilzt bei 37°. Als physikalisch mit dieser Nitrosäure isomer betrachtet er die durch Eintragen von 1 Th. Benzoësäure in ein Ge-