

159. S. Gabriel und Rudolf Meyer; Beitrag zur Kenntniss der Dinitrophenylessigsäure.

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. März von Hrn. Gabriel.)

Durch frühere¹⁾ Versuche ist dargethan worden, dass die beim Nitriren der Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure) entstehende Dinitroverbindung die Nitrogruppen in der Para- und Orthostellung zum Propionsäurerest enthält; die Parastellung der einen Nitrogruppe ergab sich daraus, dass das Dinitroprodukt durch weiteres Nitriren der Paranitrosäure erhalten werden konnte, die Orthostellung der anderen wurde aus der Natur des Reduktionsproduktes gefolgert, welches keine Diamidosäure, sondern ein Amidosubstitut des Hydrocarbostyrils, d. i. des inneren Anhydrides der Orthoamidophenylpropionsäure darstellt; es liess sich hiernach voraussehen, was durch das Experiment Bestätigung fand, dass aus der Dinitrosäure durch Ueberführung der in der Parastellung befindlichen Nitrogruppe in den Amidrest, Verwandlung in die Diazoverbindung und Zersetzung derselben mittelst Alkohols die Orthonitrophenylpropionsäure, die Muttersubstanz des Hydrocarbostyrils, entstehen würde, welche bis dahin in reinem Zustande noch nicht erhalten worden war.

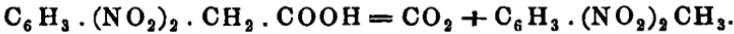
Die Verfasser haben, an diese Arbeiten anknüpfend, es sich zur Aufgabe gemacht, das Homologe der Phenylpropionsäure, die Phenylessigsäure unter analogen Bedingungen zu studiren; es hat sich gezeigt, dies sei im voraus bemerkt, dass eine Analogie im Verhalten der beiden Homologen allerdings in vielen Fällen aber durchaus nicht immer vorhanden ist; besonders durch leichte Beweglichkeit des in der Seitenkette befindlichen Wasserstoffes scheint die Phenylessigsäure sich von dem höheren Homologen zu unterscheiden.

Unsere erste Aufgabe war es, Dinitrophenylessigsäure zu bereiten. Die Darstellung einer solchen Verbindung und ihr Verhalten ist bereits vor längerer Zeit von Radziszewski²⁾ angegeben worden. Zur Gewinnung dieser Säure verfährt man nach unseren Erfahrungen am besten derart, dass man 50 g Phenylessigsäure in 300 g rothe rauchende Salpetersäure unter Abkühlung in kleinen Portionen einträgt, dann ohne abzukühlen 300 g concentrirter Schwefelsäure in dünnem Strahle unter Umschütteln hinzufügt. Nach circa 10 Minuten kühlt man die Lösung und giesst sie in das ungefähr zehnfache Volumen kalten Wassers, wobei ein schwachgelber Krystallbrei ausfällt, welcher abfiltrirt und einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirt reine, bei 160° schmelzende Dinitrosäure in feinen, weiss-

¹⁾ Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XII, 600; XIII, 1680.

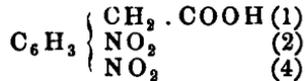
²⁾ B. Radziszewski, diese Berichte II, 210; III, 648.

lichgelben, concentrisch gruppirten Nadeln liefert. Die Säure zerlegt sich, wie schon Radziszewski fand, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, quantitativ in Kohlensäure und Dinitrotoluol vom Schmelzpunkt 71°:



Diesem Dinitrotoluol¹⁾ kommt die Constitution $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \text{ (1)} \\ NO_2 \text{ (2)} \\ NO_2 \text{ (4)} \end{array} \right.$,

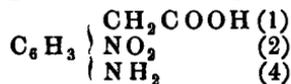
mithin der Dinitrophenyllessigsäure vom Schmp. 160° die Formel



zu. Die Säure ist demnach mit der eingangs erwähnten Dinitrohydrozimmtsäure auch hinsichtlich der Stellung der Nitrogruppen am Benzolkern vollkommen analog constituirt.

Man könnte also erwarten, dass die Dinitrohydrozimmtsäure beim Erhitzen ebenfalls Kohlensäure abspalten und Dinitroäthylbenzol liefern würde, allein das ist nicht der Fall: bis gegen 200° zeigt sich keine Veränderung, bei ungefähr 240° Zersetzung in eine schwammige Kohle. Auch die Dinitrophenyllessigsäure giebt beim Erhitzen nicht Kohlensäure ab, wenn sie in ihren Aethyläther verwandelt ist, welcher, nebenbei bemerkt, bei 35° schmilzt, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich ist und sich aus letzterem in langen, farblosen Nadeln abscheidet.

Bringt man Dinitrophenyllessigsäure mit wässrigem Schwefelammonium zusammen, so entsteht eine tiefviolette Lösung, welche sich von selbst erhitzt und nach einiger Zeit rothbraune Farbe annimmt. Durch Kochen wird der Ueberschuss von Schwefelammonium verjagt, Schwefel scheidet sich in grossen Mengen ab, die Flüssigkeit wird nach längerem Kochen klar und zeigt sich rothgelb gefärbt; auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure erhält man ein ziegelrothes Krystallpulver, welches in Säuren und Alkalien löslich, sich als eine Amidosäure zu erkennen giebt; in der That lieferte die Analyse Zahlen, welche darthun, dass (p)Amido(o)nitrophenyllessigsäure



vorliegt.

	Berechnet	Gefunden
C	48.98	48.96 pCt.
H	4.08	4.18 -
N	14.29	14.68 -

¹⁾ Vergl. Jahresbericht f. Chemie 1874, 379.

Dass die Nitrogruppe der Parastellung im Molekül der Dinitrophenylelessigsäure in die Amidogruppe verwandelt worden ist (analog der Umwandlung des *p*-*o*-Dinitrotoluols¹⁾ und der *p*-*o*-Dinitrophenylpropionsäure²⁾ unter gleichen Bedingungen) ist deshalb anzunehmen, weil die andere Isomere, *p*-Nitro-*o*-amidophenylelessigsäure, im freien Zustand nicht beständig sein und unter Wasserabspaltung in das entsprechende innere Anhydrid, *p*-Nitrooxindol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \right.$, übergeben würde. Auch die weiter unten erwähnten Umwandlungsprodukte bestätigen die angegebene Constitution der Amidonitrosäure.

Die neue Säure bildet lange, breite, rothbraun bis rothgelb gefärbte Nadeln, schmilzt bei 184–186°, löst sich leicht in siedendem Wasser und Alkohol, wenig in Aether und ist unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Das Chlorhydrat der Amidosäure tritt in farblosen Nadeln auf, die in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich sind. Das lufttrockene Chlorhydrat löst sich nur unvollkommen in Wasser unter Abscheidung von Amidonitrosäure auf.

Bei den Versuchen die Amidogruppe der Amidonitrosäure in die Diazogruppe zu verwandeln, um alsdann durch Kochen mit Alkohol zur Orthonitrophenylelessigsäure³⁾ gelangen zu können, sind wir auf Schwierigkeiten gestossen, obgleich wir zunächst genau die Bedingungen innehielten, wie sie früher für die bequeme Umwandlung des entsprechenden Propionsäurederivates⁴⁾ ermittelt worden sind; stets färbte sich die Lösung des Chlorhydrates in Wasser und Alkohol auf Zusatz vom Aethyl- oder Amylnitrit tief purpurn und nach Zugabe von Aether schieden sich tiefbraune, unkrystallinische Massen ab, welche unzweifelhaft Diazoverbindung enthielten — sie waren nach dem Trocknen explosiv — allein es konnten daraus auch keine fassbaren Spaltungsproducte mit Alkohol oder Bromwasserstoffsäure erhalten werden. Um zu sehen, ob vielleicht bei den Aethern der Amidonitrosäure die Reaction in gewünschter Weise verlaufen würde, wurde die Säure in den Aethyläther verwandelt, indem die alkoholische Lösung derselben mit Salzsäuregas gesättigt, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak bis zum Auftreten alkalischer Reaction versetzt wurde: der Aethyläther der Amidonitrophenylelessigsäure fiel in langen, feinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 100° aus (der Methyläther schmilzt bei 94°); das Chlorhydrat des Aethyläthers (farblose Nadeln) scheidet, in derselben Weise wie für die Amidonitrosäure angegeben, mit Aethylnitrit etc. behandelt, keine Diazoverbindung ab; allein man erhält das Zersetzungsproduct einer

1) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 14.

2) Gabriel und Zimmermann, loc. cit.

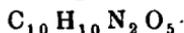
3) Bedson, diese Berichte XIII, 574 gewann *o*-Nitrophenylelessigsäure als Nebenprodukt bei der Bereitung der Paraverbindung.

4) Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XIII, 1680.

solchen, wenn man den Aethyläther der Säure in ein erhitztes Gemisch von concentrirter Salzsäure (1 Th.) und alkoholischer Lösung von Aethylnitrit (5 Th.), wie sie durch Einleiten von salpetriger Säure in Alkohol entsteht, portionsweise einträgt; jedesmal schäumt die Flüssigkeit auf und nimmt bräunliche Färbung an; nach dem Verjagen des Alkohols bleibt ein braunes Harz zurück, welchem siedendes Wasser einen in langen, schwach gelben Nadeln krystallisirenden Körper entzieht, dessen Analyse zu folgenden Zahlen führte:

	Berechnet	Gefunden				pCt.
		I	II	III	IV	
C	50.42	50.61	50.53	50.30	—	
H	4.20	4.40	4.42	4.40	—	
N	11.76	—	—	—	12.15	-

Den berechneten Zahlen liegt die Formel



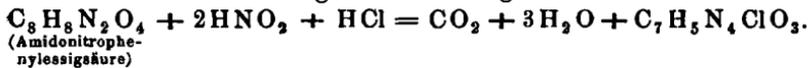
zu Grunde. Die Substanz ist leicht in warmem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff und Wasser löslich, und schmilzt bei 163°; sie löst sich nicht in Ammoniak, wohl aber in fixen Alkalien und zwar mit gelber Farbe: die gelbe Lösung giebt auf Zusatz von Silbernitrat eine grünlich gelbe, amorphe Fällung, welche bei 80° getrocknet 32.51 pCt. Silber enthielt, während die Formel $C_{10}H_9AgN_2O_5$ 31.40 pCt. Silber verlangt.

Auf die Constitution dieser Verbindung wird nachher eingegangen.

Nach vielfältig abgeänderten Versuchen gelang es endlich, direct aus der Amidonitrosäure eine sehr schön krystallisirende Diazoverbindung zu bereiten: es erwies sich nämlich, wollte man die Bildung der rothen Farbstoffe möglichst beschränken, als unbedingt nothwendig, stets mit grossem Ueberschuss von Salzsäure zu operiren und zwar vortheilhaft nach folgenden Verhältnissen: 1 Th. Amidonitrosäure wird unter Erhitzen in 12 Th. concentrirter Salzsäure gelöst und nach dem Erkalten, wobei ein Krystallbrei entsteht, mit 4 Th. Amylnitrit geschüttelt, bis die Krystalle verschwunden und zwei Flüssigkeitsschichten entstanden sind. Dann werden 18 Th. eines Gemisches von Alkohol und Salzsäure (im Verhältniss 5:1) hinzugefügt und endlich soviel mit Salzsäure durchgeschüttelten und wieder geklärten Aethers beigemischt, bis die beiden Schichten verschwinden, wozu ungefähr 25 Th. nöthig sind. Die nunmehr schwach roth gefärbte Lösung setzt bald lange, glänzende, blassrothe Nadeln ab, welche nach Verlauf einiger Stunden abfiltrirt und mit Aether-Alkohol abgewaschen werden. Die Verbindung kann, ohne Zersetzung zu erleiden, bei 60 bis 80° getrocknet werden, explodirt aber bei stärkerem Erhitzen. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet ergab sie bei der Analyse folgende Werthe:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_7H_5N_4ClO_3$
C	36.64	37.08	—	—	36.76 pCt.
H	2.41	2.56	—	—	2.19 -
N	—	—	24.97	—	24.51 -
Cl	—	—	—	15.59	15.54 -

Es hat sich somit nicht wie erwartet wurde, das Chlorhydrat einer Diazonitrophenylessigsäure $Cl \cdot N_2 \cdot C_6H_3 \cdot (NO_2) \cdot CH_2COOH$ gebildet, sondern eine Verbindung der Formel $C_7H_5N_4ClO_3$ ist entstanden und zwar nach folgender Gleichung:



Die bei der Reaction gebildete Kohlensäure bleibt grösstentheils in der Reactionsflüssigkeit gelöst, doch erkennt man sie leicht, wenn man einen Luftstrom hindurchpresst und das austretende Gas durch Kalkwasser leitet. Für die vorliegende Diazoverbindung $C_7H_5N_4ClO_3$ lässt sich folgende Constitutionsformel geben: $C_7H_5(NO) \cdot (NO_2)N_2Cl$, d. h. die Amidogruppe des Ausgangsmaterials ist in die Diazogruppe verwandelt und aus der Kohlenstoffseitenkette, dem Rest der Essigsäure, sind die Elemente der Kohlensäure ausgeschieden: ausserdem ist in das Molekül für ein Wasserstoffatom die Nitrosogruppe (NO) eingetreten, deren Stellung aus den weiter zu besprechenden Umsetzungen erhellt.

Um zunächst die Richtigkeit der Formel $C_7H_5N_4ClO_3$ zu prüfen, wurden die Zersetzungsproducte der Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure und mit Alkohol studirt.

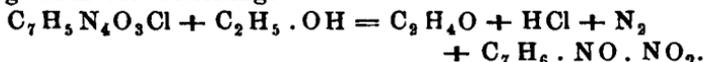
1 Th. Diazoverbindung wird portionsweise in 10 Th. erhitzter Bromwasserstoffsäure (s. G. 1.49) eingetragen, womit sie sich unter Schäumen, Braunfärbung und Abscheidung eines braunen Oeles zersetzt: die ganze Masse wird mit Wasser versetzt, erhitzt und filtrirt und der harzige Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht; in den Lösungen bilden sich nach einiger Zeit Krystallansätze, welche aus siedendem Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigt in feinen, zu Gruppen vereinten Nadeln vom Schmp. 151—153° erhalten werden, die sich in Alkohol, Aether, Eisessig und heissem Benzol leicht lösen. Eine Brombestimmung ergab 32.27 pCt. Brom; ber. 32.65 pCt., die berechneten Zahlen beziehen sich auf die Verbindung $C_7H_5 \cdot NO \cdot NO_2 \cdot Br$, welche in leicht verständlicher Weise aus dem Diazokörper $C_7H_5 \cdot NO \cdot NO_2 \cdot N_2Cl$ hervorgegangen ist.

Bei der Umsetzung der Diazoverbindung mit Alkohol wurde die Menge des entweichenden Stickstoffs gemessen; es ergab sich $N = 11.48$ pCt., berechnet 12.25 pCt. Aus der alkoholischen Lösung hinterbleibt nach dem Verdunsten ein braunes Oel, welches erkaltet zu einer radialfaserig krystallinischen Masse erstarrt. Sie wird zur

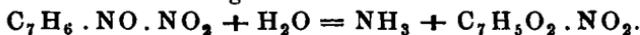
Reinigung mit siedendem Wasser ausgezogen, wobei nicht unbedeutende Mengen eines braunen Harzes zurückbleiben; aus der Lösung, welche mit Thierkohle entfärbt wird, und einen süßen, stechenden Geschmack besitzt, scheiden sich feine, verästelte Nadeln aus; der in Lösung bleibende Antheil wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die Verbindung ist in fixen Alkalien löslich, löst sich ferner leicht in Benzol, Alkohol und Aether, weniger in heissem Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther; aus letzterem wurde die für die Analyse bestimmte Portion umkrystallisirt, sie schmolz bei 96 — 97° und ergab folgende Werthe:

	Versuch	Theorie für $C_7H_6N_2O_3$
C	50.69	50.60 pCt.
H	4.07	3.61 -
N	17.14	16.87 -

Die Spaltung der Diazverbindung war somit wie vorauszusehen erfolgt nach der Gleichung:



Wird der Körper $C_7H_6.NO.NO_2$ mit concentrirter Salzsäure einige Stunden auf 150—160° erhitzt, so zersetzt er sich unter Aufnahme von Wasser wie folgt:



Die Verbindung $C_7H_5O_2.NO_2$ bildet lange, farblose Nadeln von süßem Geschmack, ist leicht löslich in Ammoniak und fixen Alkalien mit schwachgelber Farbe, schmilzt bei 145—147°. Die analytischen Zahlen zeigen, da eine erschöpfende Reinigung bei der geringen Menge der vorliegenden Substanz nicht thunlich erschien, keine sehr scharfe Uebereinstimmung mit der Theorie:

	Berechnet	Gefunden
C	50.30	51.14 pCt.
H	2.99	3.19 -
N	8.38	8.98 -

Doch stellt die Natur des Reductionsproductes, welches aus der Verbindung $C_7H_5O_2.NO_2$ erhalten wird, die Zusammensetzung der letzteren ausser Zweifel: wird nämlich die bei 145—147° schmelzende Verbindung in ein erwärmtes Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragten, so löst sie sich, und die durch Schwefelwasserstoff entzinnnte Lösung giebt nach dem Eindampfen und vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak eine krystallinische Abscheidung einer Amidosäure, welche sich an ihrem Verhalten als Anthranilsäure, d. i. *o*-Amidobenzoësäure erkennen lässt: sie bildet lange, beiderseitig zugespitzte Nadeln vom Schmp. 144°, sublimirt und zerfällt dabei theilweise in Kohlensäure und Anilin und giebt ein schwer lösliches, blaugrünes Kupfersalz.

Die Verbindung $C_7H_5O_2.NO_2$, aus welcher die Anthranilsäure nach der Gleichung:



entstand, ist somit *o*-Nitrobenzoësäure, für welche von L. Liebermann¹⁾ als Schmp. 146—147°, von Widmann²⁾ 149° angegeben wird.

Die Umwandlung der Verbindung $C_7H_6.NO.NO_2$ in *o*-Nitrobenzoësäure unter Anlösung der NO-Gruppe macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Nitrosogruppe nicht am Benzolkern, sondern in der Seitenkette steht, dass mithin nicht ein Nitrosonitro-

toluol, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ NO \\ NO_2 \end{array} \right.$, sondern ein Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_2 \\ NO_2 \end{array} \right. . NO. (1)$ vorliegt.

Die Annahme findet eine weitere Stütze in dem Verhalten der fraglichen Verbindung bei der Oxydation.

Löst man 1 Molekül der Verbindung $C_7H_6.NO.NO_2$ in soviel $\frac{1}{10}$ normaler Kaliumbichromatlösung unter Erwärmen auf, dass 1 Atom disponiblen Sauerstoffs vorhanden ist, so findet auf Zusatz von Schwefelsäure sofort Oxydation statt, die Flüssigkeit wird grün und mit den Wasserdämpfen entweicht ein äusserst stechend riechender Körper, der sich im Kühler zu Oeltröpfchen verdichtet, und aus dem Destillat in langen, glänzenden Nadeln abscheidet, welche bei 43.5—44.5° schmelzen, wenig von Wasser, leicht von den anderen üblichen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Aus den wässrigen Filtraten von den Krystallen werden durch Erschöpfen mit Aether weitere Mengen der nämlichen Substanz gewonnen.

Die Elementaranalysen führten zur Formel $C_7H_5NO_3$:

	Berechnet	Gefunden
C	55.63	55.14
H	3.31	3.42
N	9.27	9.81

Die Formel lässt den Körper als einen Nitrobenzaldehyd interpretiren; von den drei möglichen Isomeren desselben ist bis jetzt mit Sicherheit nur die Metaverbindung bekannt, welche durch Nitriren von Bittermandelöl entsteht und nach Bertagnini³⁾ bei 46°, nach Lippmann und Hawliczek⁴⁾ bei 58° schmilzt. Letztere Angabe können wir bestätigen; in dem rohen Metanitroproduct ist sicherlich auch etwas

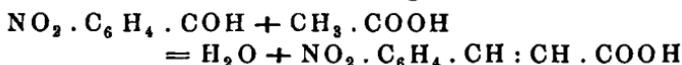
¹⁾ Diese Berichte X, 1038.

²⁾ Diese Berichte X, 1159.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 79, 259.

⁴⁾ Diese Berichte IX, 1463.

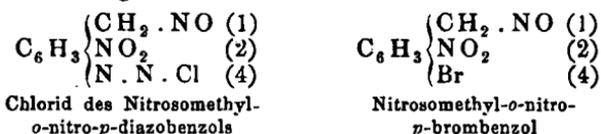
von der Orthoverbindung enthalten, dies geht aus Rudolphs¹⁾ Untersuchung hervor, wengleich ihm die Abscheidung der reinen Verbindung nicht gelang. Unsere bei 43^o.5—44^o.5 schmelzende Verbindung ist *o*-Nitrobenzaldehyd: dies zeigte sich, als sie der Perkin'schen Reaction unterworfen, d. i. mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat mehrere Stunden gekocht wurde; die Flüssigkeit war schwachbraun gefärbt, wurde mit Wasser versetzt und gekocht bis zum Verschwinden der anfangs gebildeten Schichten: beim Erkalten schieden sich feine Kryställchen ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, bei 240^o.5—241^o.5 unter partieller Sublimation schmolz. Es war somit nach der Gleichung



o-Nitrozimmtsäure entstanden, für welche Baeyer²⁾ den Schmelzpunkt 240^o, Tiemann und Oppermann³⁾ 237^o angeben, während die Paraverbindung bei 285—286^o, die Metaverbindung bei 196—197^o schmilzt³⁾.

Es wird also auch bei der Oxydation des Körpers $\text{C}_7\text{H}_6\text{NO} \cdot \text{NO}_2$ die Nitrosogruppe eliminirt, was mit der Auffassung der Verbindung $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO} \cdot \text{NO}_2$ als Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol wohl übereinstimmt.

Für die zuvor beschriebene Diazoverbindung, $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{ClO}_3$, und den daraus erhaltenen Bromkörper $\text{C}_7\text{H}_5 \cdot \text{NO} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Br}$ ergeben sich mithin die folgenden Constitutionsformeln und Benennungen:



In welcher Beziehung stand nun der früher erwähnte Körper, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$, zu den eben besprochenen Verbindungen? Dass eine ätherartige Verbindung vorlag, konnte in Folge seiner Entstehung aus dem Aethyläther der Amidonitrophenylelessigsäure erwartet werden und wurde auch durch sein Verhalten gegen concentrirte Salzsäure bei 159—160^o bestätigt: er zerfällt nämlich glatt im Sinne folgender Gleichung:

$$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$$

das Chloräthyl wurde an der grünesäumten Flamme, die beim Aufschmelzen des Rohres entstand, ferner Ammoniak und Kohlensäure in der üblichen Weise erkannt; die langen, feinen Nadeln, welche den Rohrinhalt erfüllten, erwiesen sich in Form, Geschmack und Schmelzpunkt

¹⁾ Diese Berichte XIII, 310.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2257.

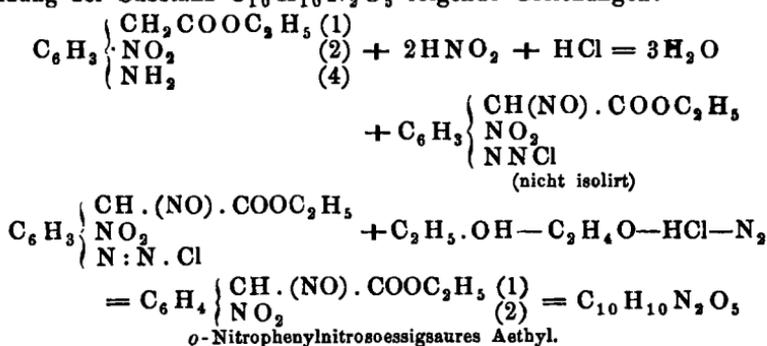
³⁾ Diese Berichte XIII, 2056.

(145—147°), sowie durch Analyse mit dem Spaltungsprodukt des Nitroso-*o*-nitrobenzols, d. h. mit *o*-Nitrobenzoesäure identisch.

	Gefunden	Berechnet
C	51.21	50.30 pCt.
H	3.63	2.99 -

Wahrscheinlich findet in erster Phase eine Umwandlung des Körpers $C_{10}H_{10}N_2O_5$ in Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol statt:

$C_{10}H_{10}N_2O_5 + HCl = C_2H_5Cl + CO_2 + C_7H_6N_2O_3$,
welches durch die weitere Wirkung der Salzsäure, wie oben gezeigt, in *o*-Nitrobenzoesäure sich umsetzt. Hiernach ergeben sich für die Bildung der Substanz $C_{10}H_{10}N_2O_5$ folgende Gleichungen:



Hinsichtlich der Verbindungsfähigkeit mit Alkalien stellt sich der vorliegende Nitrosoäther, sowie das Nitrosomethylnitrobenzol vielen anderen Nitrosoverbindungen an die Seite: z. B. dem Nitrosooxindol¹⁾, Nitrosomalonylbarnstoff²⁾, Nitrososulphydantoin³⁾, Nitrosoacetessigäther, Nitrosoäthyl- und -methylacetone⁴⁾, Nitrosopropionsäureäther, Nitrosoacetone⁵⁾, u. s. w. Die schwachsauren Eigenschaften sollen durch die Gruppe $CH \cdot (NO)$ veranlasst werden⁵⁾, doch ist zu bemerken, dass im Nitrosoanthron $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH \cdot (NO) \\ CO \end{array} \right\} C_6H_4$ ⁶⁾ die nämlich Atomgruppierung als höchst wahrscheinlich, wenn auch nicht als vollkommen bewiesen, angenommen wird, ohne dass der Körper in Alkali löslich wäre. Ferner ist das Nitrosoguanidin⁷⁾ alkalilöslich, obwohl darin schwerlich die Gruppe $CH \cdot (NO)$ vermuthet werden kann.

Ueber die salzartigen Verbindungen des Nitrosomethylnitrobenzols werden wir später berichten.

1) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 140, 1.

2) Idem, ibid. 127, 199.

3) Maly, diese Berichte XII, 969.

4) V. Meyer und Züblin ibid. XI, 823.

5) Idem, ibid. 694.

6) Liebermann und Lindemann, diese Berichte XIII, 1584.

7) Jousselein, Compt. rend. 85, 548.

Bei Reduktion der Dinitrophenyllessigsäure vermittelt Zinn und Salzsäure werden wie vorauszusehen beide Nitrogruppen in Amidogruppen verwandelt, alsdann treten die Elemente des Wassers aus den beiden in der Orthostellung befindlichen Seitenketten aus, und

man erhält *p*-Amidooxindol C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} CH_2CO \dots (1) \\ NH \dots \dots (2) \\ NH_2 \dots \dots (4) \end{array} \right.$, ein Isomeres

des Amidooxindols von Baeyer, welches letztere aus dem Nitrosooxindol C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} CH.(NO).CO \dots \\ NH \dots \dots \dots \end{array} \right.$ ¹⁾ gewonnen, die Amidogruppe in der Seitenkette enthält.

Bezüglich der Darstellung des *p*-Amidooxindols ist zu bemerken, dass man die mit Schwefelwasserstoff von Zinn befreite, farblose Lösung möglichst schnell eindampfen muss, weil durch die fortgesetzte Einwirkung der Hitze die Lösung immer dunkler wird und schliesslich verharzt; man entfernt die Flamme, wenn Kryställchen auf der Oberfläche zu erscheinen beginnen, lässt erkalten, saugt den gelblichen Krystallbrei des Chlorhydrates ab, wäscht mit concentrirter Salzsäure nach und löst ihn in Wasser; auf Zusatz von Ammoniak scheiden sich bald kugelförmige, radialfasrige, farblose Krystalle ab, welche die Flüssigkeit zu einem Brei erstarren machen der von der Oberfläche aus langsam eine dunkle Farbe annimmt. Aus kochendem Wasser schießt die Verbindung in glasglänzenden, langen Spiessen an, wobei indess ebenfalls jene Dunkelfärbung bemerkt wird; aus der Mutterlauge erhält man fast ausschliesslich schmierige, schwarze Massen. Der Körper scheint, wie das Oxindol selber, ziemlich leicht oxydirbar zu sein. Der Schmelzpunkt liegt in der Nähe von 200°, eine genaue Bestimmung gibt nicht an, weil die Substanz bereits weit vor dem eigentlichen Schmelzen tiefdunkel gefärbt wird. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	64.87	64.64 pCt.
H	5.40	5.58 -
N	18.92	19.08 -

p-Amidooxindol ist eine ausgesprochene Basis, sie bildet mit Säuren krystallisirende Salze und löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Schwefelkohlenstoff und Benzol.

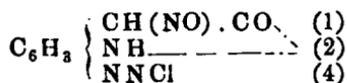
Aus dem *p*-Amidooxindol lässt sich mit Leichtigkeit eine schön krystallisirende Nitrosoverbindung gewinnen, wenn man es in überschüssiger Salzsäure gelöst mit Alkohol und Aether vermischt, bis eine klare Lösung entsteht und alsdann Amylnitrit hinzufügt; sofort scheiden sich gelbe bis gelbbraune, kleine Nadeln aus, welche getrocknet beim

¹⁾ Diese Berichte II, 683; XI, 1228.

Erhitzen verpuffen, allein von heissem Alkohol nur schwierig angegriffen zu werden scheinen; den Analysen zufolge liegt ein Körper der Formel $C_8H_5N_4Cl$ vor:

	Gefunden	Berechnet
C	43.25	42.76 pCt.
H	2.76	2.23 -
Cl	15.68	15.81 -

Es lässt sich die neue Verbindung $C_8H_5N_4O_2Cl$ als das Chlorid des *p*-Diazonitrosooxindols



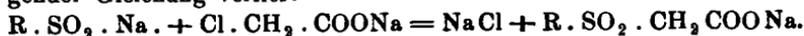
auffassen. Weitere Versuche sind die Berechtigung dieser Formel zu prüfen bestimmt.

160. S. Gabriel: Ueber die Darstellung von Sulfonacetsäuren (Sulfonessigsäuren).

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

Am Schluss einer Arbeit über Derivate der Sulfacetsäure¹⁾ sprach ich von Versuchen, die erhaltenen Säuren: $C_6H_4(S \cdot CH_2COOH)_2$, $C_7H_6(S \cdot CH_2COOH)_2$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2COOH$ durch Oxydation in die entsprechenden Sulfonverbindungen, $C_6H_4(SO_2 \cdot CH_2COOH)_2$, $C_7H_6(SO_2 \cdot CH_2COOH)_2$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2COOH$ überzuführen. Die Experimente mit der ersten und letzten Saure haben bis jetzt keine fassbaren Producte ergeben: als Oxydationsmittel fand nach Claësson's²⁾ Vorschrift Permanganat Verwendung.

Allein es ist mir gelungen, Sulfonacetsäuren direct ohne Oxydation und zwar in der Weise zu gewinnen, dass ich chloressigsäures auf sulfinsaures Alkali einwirken liess, wobei die Reaction im Sinne folgender Gleichung verlief:



Dass die direct erhaltenen mit den durch Oxydation der entsprechenden Sulfacetsäuren erhaltenen Sulfonacetsäuren identisch sind, zeigt sich an der gleich zu beschreibenden Phenylsulfonacetsäure; hierin liegt eine Bestätigung für die durch R. Otto's³⁾ umfassende Versuche gestützte Ansicht, dass der durch Metall ersetzbare Wasser-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1633.

²⁾ Diese Berichte VIII, 122.

³⁾ Diese Berichte XIII, 1372.