

thesen hinlänglich erwiesen ist. Indessen sagt Goldschmidt richtig, dass die Annahme von Aetherbildung nicht nöthig ist, sondern die Substitution direkt an einem Kernkohlenstoffatome stattfindet und es ist ein Irrthum von G. Schulz, wenn er in seinem ausgezeichneten Werke, die Chemie des Steinkohlentheers, behauptet: »Diese Reaktionen sind den besonders von A. W. Hofmann studirten Umwandlungen secundärer, gemischter Basen in primäre, homologe Basen an die Seite zu stellen.« Diese Möglichkeit des Reaktionsverlaufes hatte ich sofort in Erwägung gezogen; die experimentellen Beweise dafür, die sehr leicht beizubringen waren, sprechen jedoch gegen diese Annahme. Erhitzt man Anisol längere Zeit mit Zinkchlorid, so erhält man neben unverändertem Produkt nur zwischen 100—140° siedende Kohlenwasserstoffe; Phenol konnte ich nicht nachweisen. Es hätte sich nach der Annahme von Schulz Kresol bilden müssen. Ferner kochte ich Anisol, Isobutylalkohol und Zinkchlorid am Rückflusskühler und erhielt neben den angewandten Produkten Kohlenwasserstoffe und sehr geringe Mengen von Isobutylphenol, das durch seinen Schmelzpunkt erkannt wurde. Diese Versuche beweisen direkt, dass das Alkoholradikal ein Wasserstoffatom im Kern ersetzt, ohne dass Aetherbildung als Zwischenprodukt eintritt. Damit ist indessen durchaus nicht die Annahme intermediärer Produkte ausgeschlossen und ich halte dafür, dass der Bildung der homologen Phenole die Bildung von Zinkradikalen vorausgeht. Vielleicht liesse sich dies dadurch entscheiden, dass man auf Phenol Alkyljodide bei Gegenwart von Zink einwirken lässt. Die Zincke'schen Synthesen mittelst Benzylchlorid und Zinkstaub sprechen für einen solchen Reaktionsverlauf.

Manchester, 6. August 1882.

404. S. Gabriel: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Phenyl-essigsäure.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCLXXXLI.]

(Eingegangen am 15. August.)

Den in diesem Jahrgang¹⁾ mitgetheilten Versuchen zufolge wird durch Einwirkung der salpetrigen Säure (respektive deren Aether) auf *p*-Amido-*m*-nitrophenylessigsäure (Schmelzpunkt 143.5—144.5°) ein Nitrosoprodukt, das Nitrosomethyl-*m*-nitro-*p*-Diazobenzolchlorid, $C_6H_3 \cdot (NO_2)(NNCl)(CH_2NO)$, gebildet. Aus der *p*-Amido-*m*-bromphenylessigsäure konnte dagegen bei analoger Behandlung keine Nitrosover-

¹⁾ Gabriel. Diese Berichte XV, 834 ff.

bindung isolirt werden; vielmehr lieferte das Reaktionsgemisch nach dem Kochen mit Alkohol *m*-Bromphenylelessigsäure (Schmp. 100—100.5°) statt des erwarteten Nitrosomethyl-*m*-brombenzols: es war mithin die Wirkung der salpetrigen Säure auf die Amidoverbindung zum Theil wenigstens — denn die Ausbeute war schlecht — in normaler Weise verlaufen, d. h. eine Diazoverbindung entstanden, ohne dass gleichzeitig eine Nitrosogruppe ein- und Kohlensäure austrat.

Man sieht hieraus, dass die Wirkungsweise der salpetrigen Säure auf eine *p*-Amidophenylelessigsäure ganz verschieden ist, je nachdem letztere eine Nitrogruppe oder ein Bromatom in der Metastellung zur Kohlenstoffseitenkette enthält.

Wie wird sich nun eine *p*-Amidophenylelessigsäure gegen salpetrigsaure Aether verhalten, wenn gleichzeitig ein Bromatom und eine Nitrogruppe, beide in Metastellung vorhanden sind? Wird eine einfache Diazoverbindung oder unter Austritt von Kohlensäure ein Nitrosodiazoprodukt resultiren?

Die nachstehenden Versuche zeigen zwar, dass letzteres der Fall ist; doch darf man darum nicht von einer scharfen Analogie zwischen *p*-Amido-*m*-nitro- und *p*-Amido-*m*-nitro-*m*-bromphenylelessigsäure sprechen, weil die letztere eine viel complicirtere Umbildung erleidet.

Zuvörderst möge es gestattet sein, die Bereitung des Ausgangsmaterials für die gedachten Versuche zu beschreiben.

p-Amido-*m*-nitro-*m*-bromphenylelessigsäure herzustellen boten sich zwei Wege: man konnte entweder *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzylcyanid¹⁾ bromiren und dann das Bromsubstitutionsprodukt verseifen oder *m*-Brom-*p*-acetamidobenzylcyanid²⁾ nitriren und den erhaltenen Nitrokörper verseifen. Es ergab sich indess, dass eine heisse, wässrige Lösung von Nitroacetamidobenzylcyanid, mit Bromwasser versetzt, beim Erkalten unveränderte, bromfreie Substanz vom Schmelzpunkt 112° ausscheidet. Wenn man dagegen Bromacetamidobenzylcyanid vom Schmelzpunkt 127—129° in die fünffache Menge rother, rauchender Salpetersäure unter Kühlung portionsweise einträgt, 10 Minuten stehen lässt und alsdann die Lösung in das 8—10 fache Volumen kalten Wassers unter Umrühren eingiesst, so erhält man eine Fällung, die ursprünglich roth, dann blaugrün, schliesslich missfarben, bräunlichgelb wird und mit siedendem Wasser, worin sie schwer löslich ist, aufgenommen werden kann, während eine kleine Menge rothbrauner, rostfarbiger Substanz zurückbleibt. Während des Erkalten der Lösung scheiden sich feine, schwachgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 190—191° ab, deren Gewicht etwa $\frac{5}{6}$ von dem des Ausgangsmaterials, d. h.

¹⁾ Gabriel. Diese Berichte XV, 836.

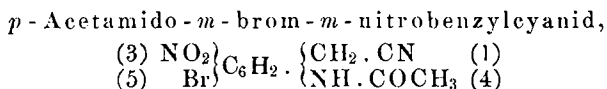
²⁾ Ibid. 840.

60 pCt. der theoretischen Ausbeute beträgt. Die Substanz löst sich nur wenig in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig, schwach in Chloroform und Benzol, spurenweise in Aether, nicht merklich in Schwefelkohlenstoff.

Der Bromgehalt deutet auf die Formel $C_{10}H_8N_3O_3Br$:

	Berechnet für $C_{10}H_8N_3O_3Br$	Gefunden
Br	26.85	27.01 pCt.

zeigt also, dass die neue Verbindung, wie auch aus späteren Versuchen ersichtlich, als



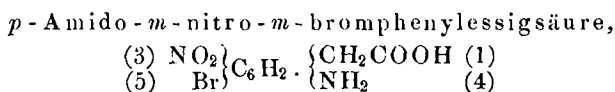
angesehen werden muss.

Will man das vorliegende Cyanid in die entsprechende Säure überführen, so kocht man es mit etwa 50 Theilen Salzsäure; dabei tritt zunächst Lösung ein, dann aber scheidet sich bereits während des Kochens ein Haufwerk orangefarbener Nadeln aus. Nach 20 Minuten ist die Umsetzung vollendet, man giesst den Krystallbrei in kaltes Wasser, wodurch die Abscheidung vermehrt und beschleunigt wird, filtrirt und krystallisirt aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol um; es bilden sich schön goldgelbe, lange, glänzende Nadeln, welche bei $191-192^{\circ}$ schmelzen und schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol löslich sind, von Aether und Eisessig ziemlich leicht, von Chloroform und Benzol nur wenig, von Schwefelkohlenstoff nicht merklich aufgenommen werden.

Den Analysen zufolge

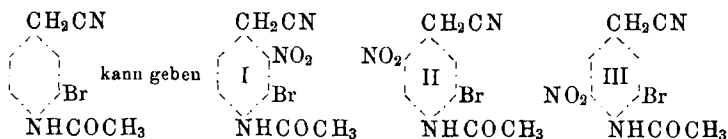
	Berechnet für $C_8H_7N_2O_4Br$	Gefunden
C	34.91	35.25 pCt.
H	2.55	2.74 »
N	10.18	10.66 »
Br	29.09	29.20 »

liegt mithin

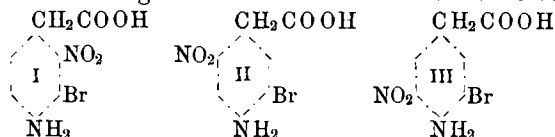


vor.

Da wir von einem Bromacetamidobenzylcyanid bekannter Constitution ausgegangen sind, bleibt uns nur noch übrig, die bisher ohne weitere Erklärung angegebene Stellung der neu eingeführten Nitrogruppe am Benzolkerne zu beweisen. Der Theorie nach können aus einem *p*-Acetamido-*m*-brombenzylcyanid drei verschiedene Mononitroderivate entstehen, wie aus folgendem Schema ersichtlich:



Durch die Verseifung mit Salzsäure würden daraus hervorgehen:



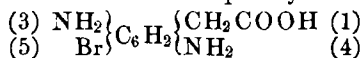
Reduciren wir die Nitrogruppe in einem der letzteren drei Körper zur Amidogruppe, so werden, wenn die Säure die Constitution I oder II besitzt, innere Anhydride, Bromamidooxindole,



entstehen, indem aus der Amidogruppe und der Kohlenstoffseitenkette, weil beide zu einander in Orthostellung sich befinden, die Elemente des Wassers austreten. Besitzt die Bromnitroamidosaure dagegen die Constitution III, so wird, da $\text{NH}_2 : \text{CH}_2\text{COOH} = 1 : 3$, bei der Reduktion keine Anhydridbildung eintreten, vielmehr eine Diamidobromphenyllessigsäure resultiren; der Versuch hat für die letztere Eventualität entschieden.

Die Reduktion der Nitrosäure vollzieht sich ohne Schwierigkeit, wenn man die Substanz nach und nach in ein heisses Gemisch von Zinn und Salzsäure einträgt. Die gelbe Färbung der Lösung verschwindet sehr bald, man verdünnt alsdann die Flüssigkeit und entzinnt sie mit Schwefelwasserstoff. Das vom Schwefelzinn entfallene, wasserhelle Filtrat darf nicht eingedampft werden, weil es sich sonst unter Zersetzung immer dunkler färbt; man fügt vielmehr, ohne den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Kochen zu verjagen, Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion hinzu, filtrirt die meist entstehende, geringe Fällung von Schwefeleisen ab, und übersättigt schwach mit Essigsäure. Es scheidet sich, besonders durch Reiben mit einem Glasstab ein farbloses Krystallpulver ab, welches aus siedendem Wasser in langen, zu Gruppen vereinten, farblosen, oder schwach bräunlichen Nadeln anschießt. Dieselben färben sich bei etwa 190° dunkel und schmelzen bei 195—200° unter Aufschäumen zu einer schwarzen, lackartigen Masse zusammen. Von Mineralsäuren und Alkalien wird die Substanz schnell gelöst, wie es von einer

p-*m*-Diamido-*m*-bromphenyllessigsäure,



zu erwarten ist. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte überdies die Zusammensetzung:

Ber. f. $C_8H_9N_2BrO_2$	Gefunden
N 11.43	11.76 pCt.

Es ist somit dargethan, dass die in das *m*-Brom-*p*-acetamidobenzylcyanid eintretende Nitrogruppe sich in die zweite noch freie Orthostellung zum Acetamidrest lagert, und mithin dieselbe Stelle einnimmt, wie wenn man die nämliche Gruppe in *p*-Acetamidobenzylcyanid einführt; denn in letzterem Fall war *m*-Nitro-*p*-Acetamidobenzylcyanid¹⁾ erhalten worden, welches sich in *m*-Nitro-*p*-amidophenylessigsäure (Schmp. 143.5—144.5⁰) umwandeln liess. Der Beweis, dass *m*-Nitro- und nicht etwa *o*-Nitro-*p*-amidophenylessigsäure entstanden, lag nun darin, dass letztere, die bereits früher²⁾ dargestellt worden, sich durch Schmelzpunkt (184—186⁰) und ausserdem durch stärkere Basicität von jener unterschied.

Allein es schien wünschenswerth, zu prüfen, ob sich auch die Reduktionsprodukte der beiden Amidonitrosäuren in der von der Theorie vorgeschriebenen Weise von einander unterscheiden würden; dass nun die *o*-Nitro-*p*-amidosäure bei der Reduktion ein *p*-Amidooxindol, $(4) NH_2 \cdot C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_2 CO \backslash \\ NH - \cdot \cdot \cdot \end{array} \right. \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array}$ liefert, zeigen ältere Versuche³⁾; die *m*-Nitro-*p*-amidosäure dagegen sollte ohne Abspaltung der Elemente des Wassers eine Diamidosäure liefern; dies ist, wie aus folgendem hervorgeht, in der That der Fall.

Bringt man *m*-Nitro-*p*-amidophenylsäure (Schmp. 143.5—4.5⁰) mit Zinngranalien, die mit concentrirter, heisser Salzsäure überschichtet sind, in Berührung, so entfärbt sich die entstehende, gelbe Lösung nach kurzer Zeit. Man entzinnt sie mittelst Schwefelwasserstoffs, filtrirt, dampft ein und behält eine Salzmasse zurück, welche in Wasser gelöst und mit Natronlauge schwach übersättigt wird. Das dabei ausfallende Harz entfernt man und säuert das Filtrat mit Essigsäure an; es scheiden sich beim Reiben der Gefässwände körnig krystallinische Massen aus, welche in siedendem Wasser gelöst, mit etwas Thierkohle und einigen Tropfen Essigsäure versetzt und gekocht, beim Erkalten der Lösung in kurzen, kompakten, harten, flächenreichen Krystallen anschliessen, welche schwach bräunlich gefärbt und glasglänzend sind, aber durch Trocknen bei 100⁰ trübe und undurchsichtig werden, indem sie 1 Molekül Krystallwasser entlassen:

Ber. f. $C_8H_{10}N_2O_2 + H_2O$	Gefunden
H_2O 9.78	9.58 pCt.

Die Substanz löst sich leicht in Mineralsäuren und Alkalien.

¹⁾ Diese Berichte XV, 836.

²⁾ Diese Berichte XIV, 824.

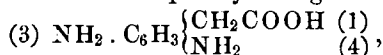
³⁾ Ibid. XIV, 824.

Sie gab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	57.83	57.90 pCt.
H	6.02	6.51 »

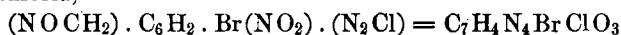
Den berechneten Zahlen liegt die Formel $C_8H_{10}N_2O_2$ zu Grunde, d. h. es ist

p-*m*-Diamidophenyllessigsäure,



entstanden. Sie wird schwer selbst von heissem Alkohol, nicht aber von Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol aufgenommen.

Die im vorangehenden beschriebene, bei 191—192° schmelzende Amidobromnitrophenyllessigsäure, deren Constitution nunmehr als sicher nachgewiesen betrachtet werden kann, wurde in analoger Weise, wie dies früher mit der *o*- und *m*-Nitro-*p*-amidosaure geschehen, der Einwirkung des Amylnitrits ausgesetzt. Zu dem Ende löst man 1 Theil der Säure in 12 Theilen Alkohol, 12 Theilen Aether und fügt 4 Theile Amylnitrit hinzu; darnach werden 12 Theile concentrirter Salzsäure beigemischt, wodurch die Lösung eine rothbraune Färbung annimmt; nach kurzer Zeit erfüllt sich die (vortheilhaft in kaltes Wasser eingestellte) Flüssigkeit mit goldglänzenden Flittern, während sie unter heftiger Kohlensäureentwicklung aufschäumt. Die Krystalle werden nach Verlauf einer halben Stunde abfiltrirt, mit Aetheralkohol ausgewaschen und bei milder Wärme (40—50°) getrocknet; ihre Menge beträgt 85—95 pCt. der angewandten Amidosäure. Die neue Substanz ist völlig wasserlöslich mit gelblicher Farbe, explodirt heftig beim Erhitzen auf dem Platinblech, entwickelt, mit Alkohol gekocht, Stickstoff, ist also eine Diazoverbindung. Die bei ihrer Bildung beobachtete Kohlensäureabgabe machte es sehr wahrscheinlich, dass wiederum eine Nitrosodiazoverbindung, also Nitrosomethyl-*m*-nitro-*m*-brom-*p*-diazobenzolchlorid,



vorliege.

Allein wie ein Blick auf die nachstehenden analytischen Zahlen zeigt, trifft diese Voraussetzung nicht zu:

	Erhalten:							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	30.77	—	—	—	—	—	—	—
H	1.78	—	—	—	—	—	—	—
N	—	16.55	—	10.47 ¹⁾	10.06 ¹⁾	17.15	—	—
Br	—	—	11.70	—	—	—	14.09	11.02
Cl	—	—	27.65	—	—	—	23.56	29.32
O	—	—	—	—	—	—	—	—

¹⁾ Der durch Kochen mit Alkohol abgespaltene Stickstoff.

Berechnet für $C_7H_4N_4BrClO_6$		
C	27.32	— pCt.
H	1.30	— »
N	18.21	9.10 ¹⁾ »
Br	26.02	— »
Cl	11.54	— »
O	15.61	— »

Hierzu ist zu bemerken, dass die Analysen 1—3 mit Substanz einer Darstellung, die übrigen Analysen mit verschiedenen Präparaten angestellt wurden.

Das Mengenverhältniss des mit Alkohol abspaltbaren zu dem Gesamtstickstoff stellt sich auf etwa 2 : 3, während die Formel 2 : 4 erfordert; es scheint demnach neben der Diazogruppe nur noch ein Stickstoffatom im Molekül vorhanden zu sein. Im übrigen lässt sich keine einfache Formel für das Produkt aufstellen, vielmehr geht auch aus den unter einander abweichenden Brom- und Chlorbestimmungen, die kein einfaches Atomverhältniss zwischen Cl und Br erkennen lassen, mit Sicherheit hervor, dass ein wechselndes Gemisch verschiedener Substanzen entsteht; dass sich unter denselben jedoch zweifellos Nitrosodiazoverbindungen, und zwar mehrere, vorfinden, ergibt sich mit Evidenz aus den mit Alkohol erzielbaren Spaltungsprodukten ²⁾.

Die Zerlegung des Diazokörpers mit der etwa 20fachen Menge Alkohol gab, trotzdem man sie unter nur gelinder Erwärmung verlaufen liess, nach dem Verdunsten des Alkohols ein dunkelbraun gefärbtes, erst nach und nach krystallinisch erstarrendes Oel, welches nur theilweise in Natronlauge löslich war. Es erscheint vortheilhafter, die alkoholische Lösung in viel Wasser einzugiessen; die dabei entstandene, bräunliche Emulsion verwandelt sich nach Verlauf von 24 Stunden in bräunliche, mit Oel durchtränkte Nadeln.

Um eine Scheidung und Reinigung der alkalilöslichen und -unlöslichen Bestandtheile herbeizuführen, wurde die braune, krystallinische Masse mit dünner Natronlauge übergossen und Wasserdampf hindurchgeleitet. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigten sich nicht unbeträchtliche Mengen eines Oels, welches theilweis bereits im Kühler zu farblosen, krystallinischen, in Alkali unlöslichen Massen (M) erstarrte; von ihnen wird weiter unten die Rede sein. Als mit dem Wasser nichts mehr überging, wurde die nur wenig gefärbte, im Destillirkolben verbliebene Flüssigkeit von schwarzen, theerigen Massen abfiltrirt und

¹⁾ Der durch Kochen mit Alkohol abgespaltene Stickstoff.

²⁾ Da die Diazoverbindung keine constante Zusammensetzung zeigte, können auch die daraus entstehenden Zersetzungsproducte nicht immer die gleiche Zusammensetzung und die Schmelzpunkte, wie sie weiter unten angegeben sind, aufweisen.

darauf mit Salzsäure versetzt, wodurch eine mehr oder weniger gefärbte, krystallinisch-flockige Fällung entstand. Selbige wurde nach einiger Zeit abfiltrirt, ausgewaschen und dann mit Wasser unter Einleitung eines Dampfstromes gekocht: im absteigenden Kühler verdichteten sich dabei farblose, verfilzte, in Natronlauge lösliche Nadeln¹⁾, deren Schmelzpunkt bei 108—109° lag und welche theilweise schon vor dem Schmelzen sublimirten. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig.

Wie aus den nachstehenden Analysen ersichtlich, und zwar besonders aus den Halogenbestimmungen, die kein einfaches Atomverhältniss zwischen Brom und Chlor andeuten, liegt in der bei 108 bis 109° schmelzenden Substanz ein Gemisch von Körpern der Formel $C_7H_5NX_2O$ vor, in welcher $X = Cl_2$ oder $= Br_2$ oder $= BrCl$ sein kann:

	Gefunden		Abgerundet	
	in Prozenten	in Atomen		
C	42.33	3.527	3.5	7
H	2.67	2.670	2.5	5
N	7.37	0.526	0.5	1
Br	9.68	0.121	} 0.988	2
Cl	30.79	0.867		
O	7.16	0.447	0.5	1

Das Mischungsverhältniss der in Frage kommenden Substanzen ergibt sich aus folgender Uebersicht:

	A	$C_7H_5Br_2O$	B	$C_7H_5NCl_2O$	C	$C_7H_5NBrClO$
C	84	30.11	84	44.21	84	35.82
H	5	1.79	5	2.63	5	2.13
N	14	5.02	14	7.37	14	5.97
Br . . .	160	57.35	—	—	80	34.12
Cl . . .	—	—	71	37.37	35.5	15.14
O	16	5.73	16	8.42	16	6.82
	279	100.00	190	100.00	234.5	100.00

¹⁾ Die zuerst übergelenden Antheile sind alkalionlöslich und mit den als (M) bezeichneten Substanzen identisch.

Gefunden	Berechnet für Gemisch von 1 Theil A mit 4.881 Theilen B
C . . . 42.33	41.82 pCt.
H . . . 2.67	2.49 »
N . . . 7.37	6.97 »
Br . . 9.68	9.75 »
Cl . . 30.79	31.02 »
O . . . 7.16	7.96 »
100.00	100.01

Nimmt man nämlich an, dass das Gemisch nur aus 2 Körpern besteht, so ist die Combination **A C** ausgeschlossen, wie man aus dem gefundenen Kohlenstoffgehalt ersieht, es bleiben also nur die Combinationen **A B** und **B C**. Die in der letzten Columnne enthaltenen Zahlen zeigen, dass man mit dem Versuch befriedigend übereinstimmende Werthe erhält, wenn man ein Gemisch von 1 Theil **A** mit 4.881 Theilen **B** berechnet ¹⁾, d. h. in Molekülen ausgedrückt: 1 Molekül **A** auf 7.168 Moleküle **B**; oder da für die Analyse 1 Molekül **A** + 1 Molekül **B** = 2 Moleküle **C**, kann man auch sagen, dass 2 Moleküle **C** auf 6.168 Moleküle **B** kommen. Selbstverständlich ist indess nicht ausgeschlossen, dass unsere Mischung alle 3 Körper gleichzeitig enthält. Wie dem aber auch sei, so ist doch ersichtlich, dass die Verbindung **B**, d. h., $C_7H_5NCl_2O$, überwiegt.

Es fragt sich nun, wie man die Verbindungen aufzufassen habe.

Die Unlöslichkeit in Ammoniak, die Löslichkeit in fixen Alkalien deutet bereits darauf hin, dass wir es mit Nitrosomethylverbindungen nach Art der früher beschriebenen zu thun haben; in diesem Falle würde die Formel $C_6H_4X_2NO$ in $C_6H_2\overset{X_2}{\underset{|}{CH_2}}NO$ aufzulösen sein, und mithin Dihalogennitrosomethylbenzole vorliegen. Nun sind die früher dargestellten Nitrosomethylderivate durch die leichte Ueberführbarkeit der CH_2NO -Gruppe in den Complex COH charakterisirt; wir sahen z. B. aus *o*- resp. *m*-Nitrosomethylnitrobenzol *o*- resp. *m*-Nitrobenzaldehyd entstehen; ja, schon bei der Gewinnung der Nitrosomethylverbindungen aus den bezüglichen Diazoverbindungen treten durch

¹⁾ Der Berechnung wurde die Halogenbestimmung zu Grunde gelegt und dabei ergiebt sich die Zahl $4.881 = x$ aus folgender Proportion: $57.35 : 37.37 x = 9.68 : 30.79$. Aehnlich sind die weiter unten besprochenen Mischungen berechnet.

sekundäre Reaktion die entsprechenden Aldehyde auf¹⁾. Es lag also nahe, anzunehmen, dass die neben den Dihalogennitrosomethylbenzolen entstandenen, krystallinischen, in Alkali unlöslichen Massen **M** (siehe oben) aus Dihalogenbenzaldehyden bestehen würden: eine Voraussicht, die durch das Experiment Bestätigung fand.

Die gedachten Krystallmassen **M** wurden zunächst zur Reinigung aus einem Gemisch gleicher Volumina Alkohol und Wasser umkrystallisirt und dabei in breiten, flachen, in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 65—65.5° erhalten.

Die nachstehende Tabelle, welche nach Maassgabe der bei dem Gemisch der Nitrosomethylverbindungen gegebenen, zusammengestellt ist, zeigt, dass wiederum ein Gemisch und zwar von Dihalogenbenzaldehyden vorliegt:

	A	$C_7H_4Br_2O$	B	$C_7H_4Cl_2O$	C	C_7H_4BrClO
C	84	31.81	84	48.00	84	38.27
H	4	1.52	4	2.29	4	1.83
Br	160	60.61	—	—	80	36.45
Cl	—	—	71	40.57	35.5	16.17
O	16	6.06	16	9.14	16	7.28
	264	100.00	175	100.00	219.5	100.00

Gefunden	Berechnet für Gemisch von 1 Theil A mit 4.274 Theilen B
C . . . 45.35; 44.84	44.94
H . . . 2.32; 2.35	2.14
Br . . 11.51	11.49
Cl . . 32.93	32.88
O . . . 7.88	8.56
100.00	100.01

In Molekülen ausgedrückt sind mithin, wenn das Gemisch 2 Componenten enthält, 1 Molekül **A** auf 6.448 Moleküle **B** oder 2 Moleküle **C** auf 5.448 Moleküle **B**, oder endlich ein Gemisch von

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2334. Anmkg.

allen dreien vorhanden. In dem Aldehydgemisch herrscht also wiederum die Dichlorverbindung vor; auch die Dampfdichtebestimmung — im Diphenylamindampf ergab sie sich zu 6.31 — nähert sich am meisten dem für Dichlorbenzaldehyd berechneten Werth 6.06, während **A** und **C** 9.14 und 7.42 erfordern.

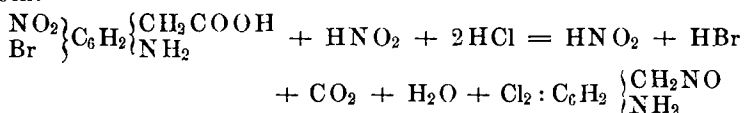
Eine Bestätigung dafür, dass wir ein Gemisch von Aldehyden unter den Händen hatten, zeigte sich in der Umwandelbarkeit desselben in ein Gemisch von Dihalogenzimmtsäuren, $C_9H_6X_2O_2$, nach der Perkin'schen Reaktion. Erhält man nämlich 2 g des Aldehydgemisches mit 14 g Acetanhydrid und 2 g Natriumacetat 1½ Stunden im Sieden, löst dann das Reaktionsgemisch in siedendem Wasser, übersättigt es mit Soda und bläst den unveränderten Aldehyd mit Wasserdampf ab, so erhält man nach der Filtration des Kolbeninhalts eine Lösung, welche auf Säurezusatz eine krystallinische Säure abscheidet. Letztere krystallisirt aus Eisessig in bei 170—171° schmelzenden Aggregaten.

	A	$C_9H_6Br_2O_2$	B	$C_9H_6Cl_2O_2$	C	$C_9H_6BrClO_2$
C	108	35.29	108	49.77	108	41.30
H	6	1.96	6	2.77	6	2.29
Br	160	52.29	—	—	80	30.59
Cl	—	—	71	32.72	35.5	13.58
O	32	10.46	32	14.74	32	12.24
	306	100.00	217	100.00	261.5	100.00

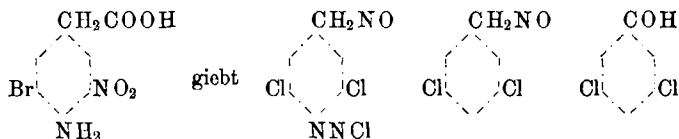
Gefunden	Berechnet für Gemisch von 1 Theil A mit 6.128 Theilen B
C . . . 47.96	47.75
H . . . 3.20	2.66
Br . . . 7.16	7.29
Cl . . . 27.66	28.16
O . . . 14.02	14.14
100.00	100.00

Der Analyse zufolge sind also auf 1 Molekül **A** 8.702 Moleküle **B** oder auf 2 Moleküle **C** 7.702 Moleküle **B** oder endlich ein Gemisch aller drei Körper vorhanden, unter denen wie oben die Dichlorverbindung, d. h. in diesem Fall Dichlorzimmtsäure, prävalirt. —

Es erübrigt bezüglich Entstehung und Constitution der Dihalogennitrosomethylbenzole resp. ihrer Derivate einige Worte hinzuzufügen. Wenn, wie wir gesehen, die aus Bromnitroamidophenylelessigsäure durch Amylnitrit u. s. w. entstehende Diazoverbindung im Wesentlichen Nitrosomethylchlorbenzol liefert, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass in der Mischung der Diazokörper die Verbindung Nitrosomethylchloridiazobenzolchlorid, $(\text{CH}_2\text{NO})(\text{Cl}_2)(\text{N}_2\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_2$, enthalten gewesen sei. Die Bildung dieser Verbindung lässt sich durch folgendes Schema geben:



oder mit Worten: während eine Nitrosodiazoverbindung nach Art der früher beschriebenen entstand, sind gleichzeitig die beiden Substituenten am Benzolring: NO_2 und Br abgespalten und durch Cl ersetzt worden. Trifft diese Voraussetzung zu, so werden die aus der Diazoverbindung resultirenden Dihalogenprodukte symmetrische Constitution besitzen, da sich sowohl NO_2 wie Br in Metastellung zur Kohlenstoffseitenkette befinden:



Findet sich in dem Gemisch der Dihalogennitrosoverbindungen neben dem Dichlorsubstitutionsprodukt (**B**) noch die Chlorbromverbindung (**C**), so wird ihre Bildung aus der Amidonitrobromphenylelessigsäure ebenfalls nach Maassgabe der vorstehenden Gleichung erfolgt sein mit dem alleinigen Unterschiede, dass das Bromatom seine Stelle behielt. Will man endlich die Entstehung des Dibromsubstitutionsproduktes (**A**) aus der Amidobromnitrosäure verstehen, so braucht man nur anzunehmen, dass die in der vorangehenden Gleichung als Zersetzungsprodukt figurirende Bromwasserstoffsäure in einem aliquoten Theil der Bromnitroamidosaure den Austausch der Nitrogruppe gegen Brom bewirkt hat:

