

Alle ihre Eigenschaften sprechen für diese Auffassung. In verdünntem, kohlenurem Natrium löst sie sich schon in der Kälte unter Kohlenureentwicklung. Mit Brom liefert sie ein Additionsprodukt. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersure oder alkalischer Permanganatlösung können reichliche Mengen von Phtalsure gewonnen werden. Erhitzt man die Sure im Reagensrohr, so destillirt sie grösstentheils unzersetzt, bei anhaltendem Kochen zerfällt sie jedoch in Kohlenure und einen Kohlenwasserstoff, welcher ganz glatt durch Destillation der Sure mit Natronkalk erhalten werden kann. Derselbe bildet eine unzersetzt bei 199—201° siedende, nach Naphtalin riechende Flüssigkeit und gab für Analyse und Dampfdichte Zahlen, welche auf die Formel  $C_{10}H_{10}$  stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	92.3	91.9 pCt.
H	7.7	7.9 »
Dichte	4.5	4.2 »

Der Körper ist demnach als ein Dihydronephtalin aufzufassen und scheint mit der von Berthelot<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Naphtalin dargestellten Dihydroverbindung identisch zu sein.

Die nähere Untersuchung der genannten Verbindungen wird binnen Kurzem beendigt sein. Durch diese kurze Mittheilung möchte ich mir die weitere Bearbeitung dieses Gebietes, insbesondere das Studium der durch Einwirkung von Condensationsmitteln auf andere substituirte Acetessigäther entstehenden Körper, gewahrt haben.

München, den 1. Februar 1883.

### 101. S. Gabriel: Beitrag zur Kenntniss aromatischer Nitrosokörper.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXIV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. Februar.)

Durch die gegen Ende des vorigen Jahres mitgetheilten Versuche<sup>2)</sup> ist gezeigt worden, dass Nitrosomethyl-*m*-nitrobenzol aus der Reihe der wahren Nitrosokörper — selbige enthalten die Gruppe  $(NO)_1$  — auszuschliessen ist; es kann, da es sich aus Hydroxylamin und *m*-Nitrobenzaldehyd unter Wasseraustritt bildet, der von Petraczek<sup>3)</sup> benutzten Nomenclatur gemäss als *m*-Nitrobenzaldoxim oder nach

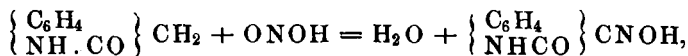
<sup>1)</sup> Bulletin de la soc. chim. 9, 288.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 3057.

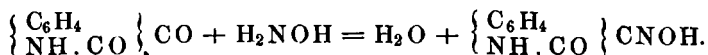
<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 2783.

Maassgabe der von V. Meyer und Ceresole<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Benennungen als Isonitrosomethyl-*m*-nitrobenzol bezeichnet werden, gehört also zur Klasse der Isonitrosokörper<sup>2)</sup>, welche durch die Gruppe  $C \equiv N.OH$  charakterisirt sind. Derselben Körperklasse musste in Folge analoger Bildung aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin das Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol zugezählt werden. Ueber die Constitution der übrigen, gelegentlich früherer Arbeiten mit der Phenylsäure erhaltenen Nitrosokörper sollten weitere, ähnliche Versuche entscheiden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit zweien der aus Phenyllessigsäure resultirenden Nitrosoverbindungen, dem Nitrosooxindol und dem *o*-Nitrophenylnitrosoessigäther.

I. Nitrosooxindol,  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CHNO \cdot CN \\ NH \end{array} \right.$ , war aus dem *p*-Amidooxindol, d. h. dem inneren Anhydrid der *p*-*o*-Diamidophenyl-essigsäure, durch Behandlung mit Amylnitrit und Kochen des zunächst entstandenen *p*-Diazonitrosooxindolchlorids mittelst Alkohols erhalten worden.<sup>3)</sup> Zuerst hat bekanntlich Baeyer dieselbe Verbindung und zwar aus Oxindol und salpetriger Säure dargestellt. Wenn sie eine Isonitrosoverbindung ist, kann ihre Bildung aus salpetriger Säure am einfachsten durch folgendes Schema gegeben werden:



und aus dem Hydroxylamin und einem Körper, der die Gruppe CO an Stelle von CH<sub>2</sub> enthält, konnte sie vielleicht folgendermaassen entstehen:



Die als erstes Glied der letzten Gleichung fungirende Formel bezeichnet aber das innere Anhydrid der *o*-Amidophenylglyoxylsäure, d. h. das Isatin.<sup>4)</sup>

Lässt man ein Gemisch von 1 Molecül Isatin und 1 Molecül Hydroxylaminchlorhydrat und  $\frac{1}{2}$  Molecül Soda in wässrig-alkoholischer Lösung einige Stunden stehen, so fallen auf Zusatz von Wasser orangegelbe Nadeln aus; um indess sicher zu sein, dass die Einwirkung beendet ist, fällt man erst nach 24stündigem Stehen das Reactionsproduct mit Wasser, sammelt die Fällung und krystallisirt sie zur Reinigung einige Male aus einem Gemisch gleicher Volumina Wasser und Alkohol um; die nachstehenden Analysen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 3067.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 3067; XVI, 167.

<sup>3)</sup> Gabriel und Meyer, diese Berichte XIV, 832, 2332.

<sup>4)</sup> Claison und Shadwell, diese Berichte XII, 350.

	Ber. für $C_8H_6N_2O_2$	Gefunden
C	59.26	59.03 pCt.
H	3.60	3.76 »
N	17.28	17.22 »

zeigen, dass in der That eine Substanz von der Zusammensetzung des Nitrosooxindols vorliegt, mit welchem sie auch in Bezug auf Aussehen, Krystallform, Löslichkeit in Alkali (mit gelber Farbe) durchaus übereinstimmt. Zum definitiven Nachweis der Identität der beiden Körper wird es jedoch nöthig sein, die Derivate derselben mit einander zu vergleichen, welche z. B. durch Einwirkung von Brom sowie von reducirenden Mitteln entstehen.

II. *o*-Nitrophenylnitrosoessigsäures Aethyl,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHNO \cdot CO_2C_2H_5$ , hatte sich gebildet, als man *p*-Amido-*o*-nitrophenylessigsäureäther mit Amylnitrit in alkoholischer Lösung erwärmte<sup>1)</sup>; es war also nicht blos die Amidogruppe eliminirt, sondern der damaligen Anschauung gemäss ein Wasserstoffatom der Kohlenstoffseitenkette durch NO ersetzt worden. Fasst man die Verbindung als einen Isonitrosokörper auf, so kommt ihm die Formel (1)  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CNOH \cdot CO_2C_2H_5$  (2) zu, und er müsste sich voraussichtlich auch aus dem Hydroxylamin und der Verbindung (1)  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$  (2), d. h. *o*-Nitrophenylglyoxylsäureäther, unter Wasserabspaltung bilden. Da aber die Bereitung des genannten Aethers ziemlich umständlich ist, so wurde ein Versuch zunächst mit dem leichter erhältlichen Phenylglyoxylsäureäther<sup>2)</sup> (Siedepunkt 257°), und zwar wie folgt, angestellt. Man liess 1 Molecül desselben mit 1 Molecül Hydroxylaminchlorhydrat und  $\frac{1}{2}$  Molecül Soda in wässrig-alkoholischer Lösung 24 Stunden in Berührung; beim Verdunsten des Reactionsgemisches hinterblieb eine flüssige, bald erstarrende, in Alkali lösliche Masse, welche aus siedendem Wasser, worin sie mässig löslich ist, in glasglänzenden, farblosen, langen, bei 112—113° schmelzenden Nadeln anschiesst; dieselben lösen sich leicht in Chloroform, Aether, Eisessig, heissem Alkohol und Benzol, schwieriger in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. Eine Verbrennung ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$	Gefunden
C	62.18	61.17 pCt.
H	5.70	5.86 »

bestätigt also, dass Phenylisonitrosoessigäther,  $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CO_2C_2H_5$ , vorliegt. Nunmehr wurde unter völlig analogen Bedingungen der entsprechende Versuch mit dem Aether der *o*-Nitrophenylglyoxylsäure<sup>3)</sup> angestellt; man erhält selbigen in der üblichen Weise durch

<sup>1)</sup> Gabriel und Meyer, diese Berichte XIV, 825, 830 u. f.

<sup>2)</sup> L. Claisen, diese Berichte X, 846.

<sup>3)</sup> Claisen und Shadwell, diese Berichte XII, 350; vgl. auch Claisen und Thompson, diese Berichte XII, 1943.

Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas, Fällern mit Wasser, Auswaschen mit Soda und Wasser, als ein farbloses Oel, welches bald zu weissen Krystallen erstarrt. Die Einwirkung des Hydroxylamins auf den Nitroäther ist in 24 Stunden vollendet; man dampft das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad ein, löst das hinterbleibende Oel mit verdünnter Natronlauge und säuert die klare, gelbe Lösung an, worauf eine krystallinische Fällung entsteht, welche aus siedendem Wasser in langen, glasglänzenden Nadeln erhalten wird; die Elementaranalyse ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_5$	Gefunden
C	50.42	50.74 pCt.
H	4.20	4.45 »

Diese Resultate fixiren hinlänglich genau die Zusammensetzung als *o*-Nitrophenylisonitrosoessigäther; der Schmelzpunkt der Verbindung, 163—163.5°, sowie ihre sonstigen Eigenschaften stimmen mit der aus Nitroamidophenyllessigsäure erhaltenen Substanz vollkommen überein: die schwache Gelbfärbung der letzteren darf geringen Verunreinigungen zugeschrieben werden, welche sich bei den geringen Mengen des verfügbaren Materials nicht entfernen liessen. An dieser Stelle mag übrigens eine frühere Angabe berichtigt werden: der *o*-Nitrophenylisonitrosoessigäther ist in Ammoniak nicht unlöslich, sondern ziemlich löslich in concentrirtem, schwach löslich in verdünntem; dagegen wird er selbst von verdünnter Kalilauge leicht (mit gelber Farbe) aufgenommen.

Ich benutze die Gelegenheit, einige weitere Mittheilungen über die Darstellung, Umsetzungen und Verbindungen des Nitrobenzaldoxims, zumal der Metaverbindung, anzuknüpfen.

Die Darstellung des Nitrobenzaldoxims [Isonitrosomethylnitrobenzols]<sup>1)</sup>, und zwar sowohl der Ortho-, Meta- wie der Paraverbindung<sup>2)</sup>, lässt sich fast momentan ausführen, wenn man den entsprechenden Nitrobenzaldehyd mit der genügenden Menge (mehr als 2 Molecüle) gelösten Alkalis übergiesst und Hydroxylaminchlorhydrat (1 Molecül), fest oder in Lösung, hinzufügt; dabei geht der Aldehyd mit rothgelber Farbe in Lösung, indem das Alkalisalz der Isonitroverbindung entsteht, welches sich, wenn die Lösung hinreichend concentrirt ist, alsbald als gelbes, resp. bräunlich gelbes Pulver abscheidet und auf Zusatz von Wasser oder durch Erwärmen wieder gelöst wird; versetzt man die Lösung

<sup>1)</sup> Der Kürze wegen soll in der Folge stets die erstere Bezeichnung benutzt werden.

<sup>2)</sup> Ueber die Paraverbindung gedenke ich in Bälde gemeinsam mit Hrn. M. Herzberg zu berichten.

nun mit Salzsäure, so scheidet sich sofort ein Krystallbrei der Isonitrosoverbindung ab, welcher nach dem Abfiltriren für alle später zu erwähnenden Versuche genügend rein ist.

Die Bildung der Nitrobenzaldoxime aus Hydroxylamin und den Nitrobenzaldehyden forderten dazu auf, die Spaltung der ersteren in die beiden zur Darstellung benutzten Componenten mit Hilfe von Säuren zu versuchen, umso mehr, als die analoge Spaltung für andere Aldoxime<sup>1)</sup> höchst wahrscheinlich gemacht, für Acetoxime<sup>2)</sup> nachgewiesen ist.

Nun hatten zwar frühere Experimente gelehrt, dass Nitrobenzaldoxim (sowohl *o*- wie *m*-) durch Salzsäure bei 160—170° nicht in Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin, sondern in Nitrobenzoësäure und Ammoniak zerfällt, dagegen bei 130—140° keine merkliche Zersetzung erleidet; allein es war darum die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich in der ersten Phase der Reaction Hydroxylamin und Nitroaldehyd gebildet hatte; diese Spaltungsproducte konnten sich aber beim Erkalten des Rohrs wieder zur ursprünglichen Verbindung vereinigt haben: daher fand sich letztere nach dem Erhitzen auf 130—140° unverändert wieder vor; hingegen konnten sich oberhalb 140° die beiden Spaltungsproducte zu Ammoniak und Nitrobenzoësäure umgesetzt haben. Diese Interpretation scheint nach folgenden Versuchen die richtige.

Kocht man *m*-Nitrobenzaldoxim mit Wasser am absteigenden Kühler, so gehen mit den Wasserdämpfen nur äusserst minimale Mengen der unveränderten Substanz über, welche man daran erkennt, dass sich die wenigen Flöckchen im Destillat auf Zusatz von Natronlauge mit gelber Farbe lösen. Setzt man nunmehr Salzsäure zum Inhalt des Destillirkolbens und destillirt von neuem, so geht sofort *m*-Nitrobenzaldehyd in reichlicher Menge über, welcher sich in farblosen Flocken im Kühler ansetzt, während im Kolben Hydroxylaminchlorhydrat zurückbleibt, welches an seiner Fähigkeit, Kupferoxydsalze zu reduciren und mit *m*-Nitrobenzaldehyd zur ursprünglichen Verbindung zusammenzutreten, erkannt wurde.

Das Nitrobenzaldoxim verwandelt sich also durch Kochen mit Salzsäure in der That in Hydroxylaminchlorhydrat und Nitrobenzaldehyd zurück.

Ein zweiter Versuch zeigte nun, dass *m*-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylaminchlorhydrat (nicht freies Hydroxylamin, wie bei früheren Versuchen) durch eintägiges Stehen in alkoholischer Lösung das Nitrobenzaldoxim bilden: die Flüssigkeit hatte saure Reaction angenommen,

<sup>1)</sup> Petraczek, diese Berichte XV, 2783.

<sup>2)</sup> V. Meyer u. Ceresole, diese Ber. XV, 3067; Janny, *ibid.* XVI, 170.

gab beim Verdunsten Salzsäuregas ab und hinterliess dabei die bei 118—119° schmelzende Isonitroverbindung; daraus lässt sich schliessen, dass bei Digestion der letzteren mit Salzsäure im geschlossenen Rohr die durch Spaltung entstehenden beiden Componenten beim Erkalten zur ursprünglichen Verbindung wieder zusammentreten können. Endlich lehrte ein drittes Experiment, dass Hydroxylamin und *m*-Nitrobenzaldehyd, mit concentrirter Salzsäure auf 150—160° erhitzt, sich in Ammoniak und *m*-Nitrobenzoësäure umsetzen.

Die eben besprochene Umsetzung mit Salzsäure rückt auch den früher geschilderten, durch saure Oxydationsmittel bewirkten Zerfall der Nitrobenzaldoxime in Nitrobenzaldehyd und Stickoxydul dem Verständniss näher: zweifellos ist dabei zunächst lediglich durch Wirkung der Säure Aldehyd und Hydroxylamin entstanden; letzteres wird aber unter oxydirenden Einflüssen in Stickoxydul<sup>1)</sup> verwandelt.

Das Natriumsalz des *m*-Nitrobenzaldoxims,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CNO} \cdot \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , wird erhalten, wenn man das Aldoxim in heisser, mässig concentrirter Natronlauge löst und die rothgelbe Lösung langsam erkalten lässt. Dabei scheiden sich lange, derbe, orangegelbe Nadeln aus, welche, nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol über Schwefelsäure getrocknet, sich nach der oben gegebenen Formel zusammengesetzt erwiesen:

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{Na}$	Gefunden
C	37.50	37.17 pCt.
H	4.02	4.43 »
Na	10.27	10.35; 10.46 pCt.

Das Salz zersetzt sich bei ca. 140 — 150° unter schwacher Verpuffung und Hinterlassung einer schwammigen Kohle; bei dem Versuch, es zu entwässern (bei 120°) erleidet es tiefer gehende Zersetzung. Mit Wasser übergossen bildet es eine auf wenige Momente völlig klare, gelbe Lösung, bald aber beginnt das Aldoxim in feinen Nadeln auszufallen, indem das Wasser, wie eine Säure wirkend, das Salz zersetzt.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf *m*-Nitrobenzaloxim (1 Molecül auf 1 Molecül) verläuft äusserst stürmisch; die gepulverte Mischung verflüssigt sich zischend unter heftiger Erhitzung und Gasentwicklung, darnach erstarrt die Masse zu einer krystallinischen Kruste, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser lange, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 115 — 117° ergab; dieselben stellen den Eigenschaften und Analysen zufolge *m*-Nitrobenzonitril<sup>2)</sup>,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$ , dar.

<sup>1)</sup> Vgl. Donath, diese Berichte X, 766; Meyeringh, ibid. 1940.

<sup>2)</sup> Fricke, diese Berichte VII, 1321.

Ber. für $C_7H_4N_2O_2$	Gefunden
C 56.76	57.12 pCt.
H 2.70	2.92 »

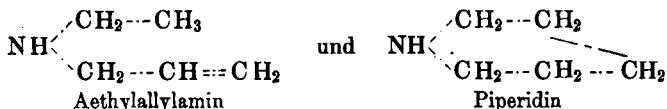
Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Reaction in zwei getrennten Phasen und zwar im Sinne folgender Zeichen verlaufen ist:  
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHNOH + PCl_5 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHNCl + POCl_3 + HCl$   
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHNCl = HCl + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN.$

Die Reaction könnte vielleicht bei Körpern, in welchen der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff der Gruppe  $CHNOH$  durch Atomcomplexe ersetzt ist, in der ersten Phase stehen bleiben. Dahin zielende Versuche mit dem oben beschriebenen Phenylisonitrosoessigäther,  $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CO_2C_2H_5$ , haben bis jetzt nur gezeigt, dass eine kaum minder heftige Reaction als bei dem Nitrobenzaldoxim eintritt<sup>1)</sup>.

## 102. C. Liebermann und C. Paal: Ueber Derivate des Allylamins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bereits im Jahre 1873 hat Rinne<sup>2)</sup>, von dem Gedanken ausgehend, dass Piperidin und Aethylallylamin die gleiche Rohformel besitzen, die Aethylirung des Allylamins studirt, und die Nichtidentität des Aethylallylamins mit Piperidin festgestellt. Nachdem man aber seither die Constitution des Piperidins genauer kennen gelernt hat, erscheint auch wieder ein innerer Zusammenhang und eine Ueberführbarkeit des Aethylallylamins und seiner Homologen in Piperidin und die Homologen desselben keineswegs ausgeschlossen. Betrachtet man nämlich die Formeln:



so wäre behufs Umwandlung der ersteren in die zweite Verbindung nur eine Umlagerung nöthig, welche unter Aufhebung der doppelten Bindung den Schluss des Pyridinringes bewerkstelligte. Eine derartige Umlagerung schien uns möglicherweise durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die Allylbase bewirkt werden zu können. Wir setzten dabei voraus, dass die concentrirte Schwefelsäure, wie es

<sup>1)</sup> Vgl. auch A. Janny, diese Berichte XVI, 172.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 168, 261.