

mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzt, im wesentlichen in Toluylendiamin und Paraamidophenol zerfällt, unter gleichzeitiger Entstehung einer »farblosen, in Aether löslichen, gut krystallisirenden Substanz von saurem Charakter«. Es stellt sich nun heraus, dass diese, damals als Nebenprodukt erhaltene Verbindung auch chlorhaltig ist und in ihrem Verhalten den gechlorten Hydrochinonen vollständig gleicht. Für eine Analyse reichte das augenblicklich vorhandene Material nicht aus.

Der Nachweis, dass unter dem Einfluss von Salzsäure das Amidozobenzol zunächst vollständig reducirt wird, zeigt jetzt klar, dass die Indulinbildung aus demselben mit Hilfe wässriger Salzsäure als ein secundärer Process aufgefasst werden muss. Betrachtungen über die Art dieses Processes anzustellen, unterlassen wir aus den eingangs angedeuteten Gründen und möchten nur noch erwähnen, dass das *p*-Phenylendiamin unter allen möglichen Bedingungen Farbstoffe giebt, z. B. beim Zusammenschmelzen mit salzsaurem Anilin<sup>1)</sup>, beim Erhitzen mit Trichlorhydrochinon in wässriger Lösung u. s. f.

### 105. John Francis Walker: Ueber einige Aether des Nitrosophenols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das freie Nitrosophenol ist bekanntlich ein sehr reaktionsfähiger aber auch ein verhältnissmässig leicht zersetzlicher Körper und in Folge dessen vollziehen sich die Umsetzungen, welche dasselbe mit anderen Substanzen liefert, häufig wenig glatt und unter Bildung unerquicklicher Nebenprodukte. Könnte man nun der Verbindung durch Ueberführung in einen Aether grössere Beständigkeit verleihen, so würden sich vermuthlich manche interessante Reaktionen der Nitrosophenole, namentlich solche, welche zu Farbstoffbildungen führen, besser verfolgen lassen. Aus diesem Grunde hat mich schon vor längerer Zeit Prof. Wallach veranlasst, einige der noch unbekanntten Aether von Nitrosophenolen darzustellen und möchte ich heut die erhaltenen Verbindungen, welche uns als Ausgangsmaterial für andere Arbeiten dienen sollten, kurz beschreiben, da von anderer Seite<sup>2)</sup> Versuche in ähnlicher Richtung in Aussicht genommen worden sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 835.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 215.

Das für die Aetherdarstellung dienende Nitrosophenolnatrium stellt man sich bequem auf folgendem Wege dar:

In eine möglichst concentrirte Lösung von 1 Molekül Natriumäthylat in Alkohol wird 1 Molekül Phenol und darauf 1 Molekül Amylnitrit eingetragen, die Flüssigkeit gut umgerührt und in einer flachen Schale sofort unter einen Schwefelsäureexsiccator gesetzt. Nach einiger Zeit ist die Masse fast ganz zu Nitrosophenolnatrium erstarrt, sie wird abgesaugt, mit Aether nachgewaschen und auf porösen Platten getrocknet. Das so erhaltene Material ist zur weiteren Verarbeitung unmittelbar verwendbar.

**Benzoylnitrosophenol.** Zu trockenem, mit trockenem Aether (oder Chloroform) überschichteten Nitrosophenolnatrium wird 1 Molekül Benzoylchlorid gefügt, gut umgeschüttelt und nach halbständigem Stehen der Aether aus dem Wasserbad abdestillirt. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, filtrirt, das auf dem Filter befindliche mit Soda, dann mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform oder aus Chloroform allein, eventuell unter Beifügung von Thierkohle umkrystallisirt.

Der so erhaltene Aether  $C_6H_4(NO)O(C_6H_5CO)$  besteht aus gelblichen Nadeln, die unter Zersetzung zwischen  $168^{\circ}$ — $175^{\circ}$  schmelzen. Er ist sehr löslich in Chloroform und in heissem Alkohol, weniger in Aether, unlöslich in Wasser und Alkalien. Beim Kochen mit Alkalien wird er schnell zersetzt. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure giebt er dieselbe Reaction wie Nitrosophenol.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	68.72	68.51 pCt.
H	3.96	4.33 »

**Aethylkohlensaures Nitrosophenol.** Der Versuch wird in derselben Weise wie der eben beschriebene angeordnet, aber das Benzoylchlorid durch 1 Molekül Chlorkohlensäureäthyläther ersetzt. Die Reaction verläuft sehr heftig und neben Chlornatrium wird der Aether  $C_6H_4(NO)O(CO_2C_2H_5)$  gebildet. Derselbe ist sehr löslich in heissem Alkohol und Chloroform, weniger in Aether und kann durch Krystallisation leicht in goldgelben bei  $109^{\circ}$  schmelzenden Nadeln erhalten werden.

	Berechnet	Gefunden
C	55.38	55.26 pCt.
H	4.62	4.88 »

Ersetzt man den Chlorkohlensäureäthyläther durch den Methyläther, so erhält man ein entsprechendes bei  $137^{\circ}$  schmelzendes, in Aether schwer lösliches Produkt, das aus Chloroform in gelben Prismen krystallisirt.

	Berechnet	Gefunden
C	53.03	52.90 pCt.
H	3.86	4.24 »

Auch Acetylchlorid setzt sich mit Nitrosophenolnatrium um. Die entstehende Verbindung ist aber weniger beständig als die oben erwähnten und noch nicht näher untersucht worden.

Vom Mononitrosoresorcin wurden auch bereits einige Aether gewonnen, dieselben sind aber noch nicht analysirt und sollen die betreffenden Producte bei anderer Gelegenheit beschrieben werden. Die Darstellung des Mononitrosoresorcinnatrium, das von A. Fèvre<sup>1)</sup> zuerst erhalten worden ist, lässt sich besonders bequem in der Weise vollziehen, dass man concentrirte alkoholische Lösungen von 1 Molekül Natriumalkoholat und 1 Molekül Resorcin in einer Porzellanschale mischt und unter beständigem Umrühren 1 Molekül Amylnitrit in die Lösung giesst. Nach wenigen Augenblicken erstarrt die ganze Masse und braucht nur zerrieben und durch Waschen mit Aether vom anhaftenden Amylalkohol befreit zu werden, um für Zwecke der Umsetzung brauchbar zu sein.

### 106. Hugo Schiff: Ueber Oxalamidosäuren.

(Eingegangen am 22. Februar: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der von Kretschy (Monatshefte 1884, 28) gelieferte Nachweis, dass die bei Oxydation von Kynurensäure entstehende Säure identisch ist mit *o*-Benzamoxalsäure, sowie die Thatsache, dass dieselbe Säure aus Carbostyryl (Friedländer und Ostermeier)<sup>2)</sup>, aus Acetyltetrahydrochinolin (L. Hoffmann und W. König)<sup>3)</sup>, aus Indoxylsäureäther (Baeyer)<sup>4)</sup> erhalten wurde, und die Wahrscheinlichkeit, dass sie sich auch bei Oxydation anderer hierher gehöriger Körper bilden werde, lassen es wünschenswerth erscheinen, Oxalamidosäuren und ihre Derivate, als Vergleichsobjekte, nach einer einfacheren Methode darzustellen, als die zu Anfang vorigen Jahres von Griess (diese Berichte XVI, 336) kurz angedeutete Methode der Darstellung der *m*-Benzamoxalsäure. Nachfolgende sich auf diesen Gegenstand beziehende Notizen sind Bruchstücke einer bereits vor Jahresfrist begonnenen Arbeit, welche ich dann, wegen Umbau des Laboratoriums, habe längere Zeit unterbrechen müssen.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 96, 790 und diese Berichte XVI, 1101.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 332.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 734.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XV, 778.