

Die Ausbeute an Phenäthylamin nach diesem Verfahren beträgt etwa 30 pCt.; man muss es sich aber nicht verdriessen lassen, ziemlich lange Wasserdampf durch die Mischung zu leiten, da die hochsiedende Base nur langsam übergeht. In dem Ballon, aus welchem das Phenäthylamin durch Wasserdampf ausgetrieben worden ist, bleiben reichliche Mengen eines krystallinischen, neutralen Körpers und einer krystallinischen Säure zurück, welche beide Brom enthalten, bis jetzt aber noch nicht untersucht worden sind. Gleiche Erscheinungen werden bei der Darstellung des Benzylamins beobachtet.

Ganz ähnliche Ergebnisse wie die Amide der Phenyllessigsäure und Phenylpropionsäure hat auch der Methyläther des Salicylsäureamids geliefert. Wie zu erwarten stand, bildet sich in diesem Falle Anisidin, allein gleichfalls stark mit Bromderivaten gemischt. Ich habe diesen Versuch nicht weiter verfolgt.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass die Darstellung der einfacheren aliphatischen Monamine aus den Amidn während der letzten Jahre im hiesigen Laboratorium des Oefteren ausgeführt worden ist. Ich habe der eingehenden Mittheilung¹⁾ über die Bereitung des Methylamins, welche ich veröffentlicht habe, nichts Wesentliches hinzuzufügen. Man kann indessen den Process erheblich vereinfachen und kürzen, wenn man die Base mit Wasserdampf übertreibt. Auch möchte ich darauf aufmerksam machen, dass das salzsaure Methylamin weniger löslich ist, als gewöhnlich angenommen wird, und dass es sich daher empfiehlt, um die volle Ausbeute zu erhalten, das Gemenge von Salmiak mit salzsaurem Methylamin zum wenigsten zweimal mit absolutem Alkohol auszuziehen.

538. Hugo Erdmann: Nitrirung der Phenylparaconsäure.

(Eingegangen am 14. October.)

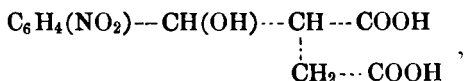
Nachdem die Bildung von α -Naphthol aus Phenylparaconsäure beobachtet worden war, lag es ausserordentlich nahe, von substituirten Phenylparaconsäuren auszugehen, um synthetisch zu substituirten Naphtholen von genau bekannter Constitution zu gelangen. Ich stellte daher vor nunmehr zwei Jahren in dieser Absicht durch Nitrirung von Phenylparaconsäure Nitrophenylparaconsäure dar; doch da die Synthese eines Nitronaphthols auf diesem Wege nicht gelang, hielt ich weder den Gedanken noch das Resultat für werth, den Gegenstand

¹⁾ Hofmann, Diese Berichte XV, 766.

einer besonderen Mittheilung zu bilden. Da nun aber Herr Salomonsen ¹⁾ auf anderem Wege zu derselben Säure gelangt ist, glaube auch ich meine früheren Beobachtungen veröffentlichen zu sollen.

Im Gegensatz zu dem Verhalten der Phenylisocrotonsäure ²⁾ verläuft die Nitrirung der Phenylparaconsäure ganz glatt und normal. Die gepulverte und bei 100° getrocknete Säure wurde in rothe, rauchende Salpetersäure unter Kühlung mit Eis langsam eingetragen. Bei jeder neuen Portion trat Rothfärbung, dann Lösung, und endlich wieder Entfärbung der Salpetersäure ein. Beim Eingiessen in Eiswasser schied sich ein farbloses Oel aus, welches beim Umrühren krystallinisch erstarrte. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man aus diesem Product kleine, fast weisse Blättchen, welche unter vorherigem Erweichen bei 154° schmelzen, und die noch nicht völlig reine *p*-Nitrophenylparaconsäure darstellen, während eine leichter lösliche, niedriger schmelzende Säure, vermuthlich *o*-Nitrophenylparaconsäure, in den Mutterlaugen verbleibt.

Zur Reindarstellung der *p*-Säure empfiehlt sich folgendes Verfahren. Das Rohproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenylparaconsäure wird mit Barythydrat und Wasser behandelt; dabei lösen sich die Nitrosäuren vollständig zunächst unter Bildung von nitrophenylparaconsaurem Salz, sodann aber entsteht durch weitere Einwirkung der Base Nitrophenylitamsäure



und es scheidet sich, in der Kälte langsam, schnell beim Erhitzen das sehr schwer lösliche *p*-nitrophenylitamsaure Baryum ab. Zerlegt man das so gewonnene Baryumsalz mit Salzsäure und wiederholt die beschriebene Operation noch einmal, so erhält man reine *p*-Nitrophenylparaconsäure, welche aus heissem Wasser in kleinen, sehr hellgelben Blättchen krystallisirt. Die Ausbeute aus 12 g Phenylparaconsäure betrug 8.5 g.

0.1904 g gaben 0.3704 CO₂ und 0.0651 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₉ NO ₆	Gefunden
C	52.59	53.06 pCt.
H	3.59	3.80 »

Die *p*-Nitrophenylparaconsäure ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Chloroform, Benzol, Aether, ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig, Essigäther, heissem Xylol, in Glycerin und in Amylalkohol. Den Schmelzpunkt fand ich

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2153.

²⁾ Diese Berichte XVII, 413.

bei 155°. Kohlensäureabspaltung tritt viel schwerer ein als bei der Phenylparaconsäure: beim Erhitzen im Paraffinbade beginnt eine Gasentwicklung erst bei ca. 200°. Erhitzen mit Salzsäure im Rohr liefert schmierige Massen. Bei Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat liefert der Körper Paranitrobenzoësäure.

Die gleichzeitig in geringer Menge entstehende leichter lösliche (Ortho-) Säure scheidet sich aus Lösungsmitteln leicht ölförmig ab, ist schwer zu reinigen und wurde daher noch nicht näher untersucht.

Es ist nicht meine Absicht, Herrn Salomonsen das betretene Gebiet streitig zu machen, ich behalte mir jedoch vor, auch meinerseits gelegentlich auf die substituirten Phenylparaconsäuren zurückzukommen.

Halle a/S., 13. October 1885.

539. F. Raschig: Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Schwefelantimon.

(Eingegangen am 14. October.)

Die Mittheilung der HHrn. v. Knorre und Olschewsky¹⁾ veranlasst mich, einige Versuche zu veröffentlichen, die zum Theil schon angestellt waren, als die Arbeit von Classen und Bauer²⁾ über die Anwendbarkeit des Wasserstoffsperoxyds in der analytischen Chemie erschien.

In der letzteren wird gezeigt, dass gefälltes Schwefelantimon bei Behandlung mit Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd in der Weise verändert wird, dass der Gesamtgehalt an Schwefel in Schwefelsäure übergeht, während das Antimon theils als weisser Niederschlag erscheint, theils in Lösung geht. Eine nähere Untersuchung hat nun ergeben, dass nur ein kleiner Theil des Antimongehalts als Antimonsäure ungelöst zurückbleibt, während die Hauptmenge, sobald nur genügend Wasserstoffsperoxyd vorhanden ist, als antimonsaures Ammoniak sich auflöst.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2353.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1061.