

### Tetramethylbernsteinsäure und Chlorphosphor.

Versuche, das Chlorid der Tetramethylbernsteinsäure darzustellen, blieben erfolglos. Als 1 Molekül Säure mit 2 Molekülen Phosphor-pentachlorid erwärmt wurde bis sich keine Salzsäure mehr entwickelte, und man darauf das gebildete Phosphoroxychlorid im Vacuum abdestillirte, blieb die gesammte Menge der Säure in Form ihres Anhydrids zurück, welches nach einmaliger Krystallisation aus Ligroin rein war. Ebenso wenig führte mehrstündiges Erhitzen des Anhydrids mit Phosphor-pentachlorid im Rohr auf 100° zum Ziel: das Anhydrid blieb hierbei unverändert. Auch die Einwirkung von überschüssigem Phosphoroxychlorid auf das trockene Natriumsalz der Säure lieferte als einziges Reactionsproduct das Säureanhydrid, und in gleicher Weise wurde dieser Körper noch bei einer Reihe ähnlicher Versuche erhalten.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die Tetramethylbernsteinsäure, wie die übrigen Bernsteinsäuren Fluoresceinkörper zu liefern vermag. Die Substanz, welche aus der Säure und Resorcin in der üblichen Weise erhalten wurde, stellte ein amorphes Pulver dar, welches sich in alkalischen Flüssigkeiten mit rother Farbe und sehr schöner, grüner Fluorescenz auflöste. Wenn auch wegen der geringen Menge des Materials von einer vollständigen Reinigung und Analyse Abstand genommen werden musste, so zeigt doch das erwähnte Verhalten des Körpers, dass er in der That der Fluoresceingruppe angehört.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 600. A. Zehra: Ueber einige Derivate der *m-p*-Diamidobenzoësäure.

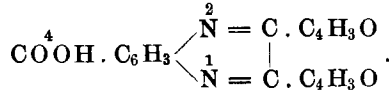
(Eingegangen am 8. December.)

Ueber die Diamidobenzoësäuren ist seit ihrer Entdeckung nur wenig gearbeitet worden, und es bot daher ein gewisses Interesse, eine Anzahl von erst in neuerer Zeit bekannt gewordenen Reactionen auf die Diamidobenzoësäuren anzuwenden und speciell auf eine *o*-Diamidobenzoësäure. Es wurde nun die noch am leichtesten zugängliche *m-p*-Diamidobenzoësäure gewählt und zu deren Herstellung im Allgemeinen der von Kaiser<sup>1)</sup> angegebene Weg eingeschlagen, der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2950.

ziemlich gute Resultate liefert. In erster Reihe interessirte die Hinsberg'sche Azinreaction, um zu bisher nicht bekannten Chinoxalincarbonensäuren zu gelangen.

Difuranylchinoxalin-*m*-carbonsäure,



*m-p*-Diamidobenzoësäure wird in nicht zu viel heissem Eisessig gelöst und die gleichfalls in Eisessig gelöste berechnete Menge Furil,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCO}$   $\begin{matrix} | \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{OCO} \end{matrix}$ , zugesetzt. Man lässt erkalten, wobei das Chinoxalin aus-

krystallisirt, oder fällt durch Wasserzusatz. Für die Reinigung krystallisirt man aus Alkohol um. Die so erhaltene Chinoxalincarbonensäure besteht aus hellgelben Nadeln, welche in Wasser unlöslich, aber in heissem Alkohol mit prächtig grüner Fluorescenz leicht löslich sind. In kochendem Aether ist der Körper schwer löslich und unlöslich in Benzol. Der saure Charakter der Substanz kennzeichnet sich ausgesprochen darin, dass sie sich mit grosser Leichtigkeit in verdünntem Ammoniak und in kohlsauren Alkalien löst. Doch auch basische Eigenschaften zeigt der Körper, indem er sich in concentrirter Salzsäure schon in der Kälte sehr leicht mit prächtig gelbrother Farbe löst. Schon auf Zusatz von Wasser aber tritt wieder Zersetzung des wahrscheinlich entstandenen Salzes ein und das ursprüngliche Chinoxalin scheidet sich aus. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit kirschrother Farbe.

Beim Erhitzen beginnt die Carbonsäure bei 235° C. zu sintern, wird immer dunkler und schmilzt endlich bei 245° C., nachdem sie ganz schwarz geworden ist.

Die Analysen ergaben nachstehende Resultate:

- I. 0.143 g Substanz gaben 0.3485 g Kohlensäure und 0.0495 g Wasser  
 II. 0.3425 g Substanz gaben 28.2 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 725 mm und einer Temperatur von 20° C.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$
	I.	II.	
C	66.4	—	66.66 pCt.
H	3.8	—	3.3 »
N	—	9.2	9.15 »

Difuranylchinoxalin-*m*-carbonsaures Baryum,  
 $(\text{C}_{17}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4)_2\text{Ba}$ .

Das Baryumsalz wurde durch Auflösen der Carbonsäure in verdünntem Ammoniak und Fällen mit Baryumchlorid hergestellt. Dasselbe krystallisirt in schwach gelben Nadelchen, welche in kaltem

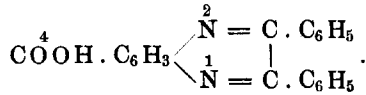
und heissem Wasser schwer löslich sind. In Lösung zeigt es noch ein wenig die grüne Fluorescenz.

Die Baryumbestimmung der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0.331 g Substanz gaben 0.101 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_{17}H_9N_2O_4)_2Ba$
Ba	17.9	18.3 pCt.

Diphenylchinoxalin-*m*-carbonsäure,



Man giesst die Lösungen der berechneten Mengen von Diamidobenzoesäure und Benzil,  $\begin{array}{c} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5CO \end{array}$ , in Eisessig heiss zusammen und fällt die entstandene Chinoxalincarbonsäure mit Wasser aus und krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol um, obgleich sie in beiden Lösungsmitteln schwer löslich ist. In Aether und Benzol ist der Körper unlöslich.

Das carboxylirte Chinoxalin krystallisirt in gelblichen Plättchen oder Nadeln, welche wahrscheinlich dem monoklinen System angehören.

Der Körper charakterisirt sich dadurch als Säure, dass er mit kohlen sauren Alkalien schon in der Kälte sofort unter Aufbrausen Salze bildet, obgleich dieselben in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und aus gelatinösen Massen bestehen. In concentrirter Salzsäure ist das Chinoxalin ziemlich leicht löslich und wird auf Zusatz von Wasser wieder gefällt.

Beim Erhitzen beginnt der Körper bei 280° C. zu sintern und schmilzt bei 288° C. mit gelblicher Farbe, erstarrt aber erst wieder bei viel niedrigerer Temperatur.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0.2925 g Substanz gaben 0.8305 g Kohlensäure und 0.125 g Wasser  
 II. 0.2605 g Substanz gaben 20.2 ccm Stickstoff bei 718 mm Barometerstand und einer Temperatur von 17° C.

	Gefunden		Ber. für $C_{21}H_{14}N_2O_2$
	I.	II.	
C	77.4	—	77.3 pCt.
H	4.7	—	4.3 »
N	—	8.7	8.6 »

Diphenylchinoxalin-*m*-carbonsaures Baryum,  
 $(C_{21}H_{13}N_2O_2)_2Ba + 3H_2O$ .

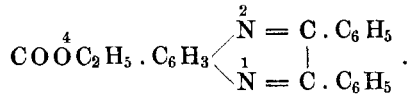
Man fällt die verdünnte, ammoniakalische Lösung des carboxylirten Chinoxalins mit Chlorbaryum. Das in Form weisser Nadelchen krystallisirende Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich und sehr schwer löslich in heissem. Man krystallisirt am besten aus verdünntem Alkohol um.

Für die erste Baryumbestimmung wurde das Salz im Exsiccator getrocknet.

- I. 0.4165 g wasserhaltige Substanz gaben 0.112 g Baryumsulfat.  
 II. 0.7315 g wasserhaltige Substanz hatten beim längeren Erhitzen auf 130° einen Verlust von 0.0475 g Wasser.  
 III. 0.278 g bei 130° getrocknete Substanz gaben 0.0815 g Baryumsulfat.

		Gefunden		
I. Ba	für wasserhaltige Substanz	15.8	—	— pCt.
II. H <sub>2</sub> O	» » »	—	6.5	»
III. Ba	» wasserfreie »	—	—	17.2 »
Berechnet				
		für $(C_{21}H_{13}N_2O_2)_2Ba + 3H_2O$ ;		
I. Ba		16.3	17.4	pCt.
II. H <sub>2</sub> O		6.4	—	»

Diphenylchinoxalin-*m*-carbonsäureäthylester,

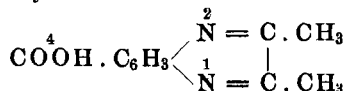


Man vertheilt die Diphenylchinoxalincarbonsäure in wenig absolutem Alkohol und leitet unter Erwärmen Salzsäuregas ein. Nachdem die ganze Carbonsäure mit gelber Farbe in Lösung gegangen ist, giesst man die Flüssigkeit in Wasser, wobei sich der Aether als gelblich weisse, amorphe Masse abscheidet. Derselbe ist in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in weissen, verästelten Nadeln, welche einen schwachgelben Stich zeigen. In Aether und Benzol ist der Ester ziemlich leicht löslich. In Ammoniak löst er sich selbst beim Kochen nicht auf. Beim Reiben wird er stark elektrisch. Er ist nicht sublimirbar und schmilzt bei 151° C.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 0.1585 g Substanz gaben 0.451 g Kohlensäure und 0.0775 g Wasser.  
 II. 0.2415 g Substanz gaben 18.2 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 727 mm und einer Temperatur von 23° C.

	Gefunden		Ber. für $C_{23}H_{18}N_2O_2$
	I.	II.	
C	77.6	—	78.0 pCt.
H	5.4	—	5.1 »
N	—	8.3	7.9 »

Dimethylchinoxalin-*m*-carbonsäure,

Man löst die freie *m-p*-Diamidobenzoësäure in nicht zu viel kochendem Wasser und setzt das von Pechmann entdeckte Diacetyl,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$

$\begin{matrix} | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \end{matrix}$ , im geringen Ueberschusse hinzu. Dadurch scheidet sich

sofort das carboxylirte Chinoxalin in Form weisser, gelbstichiger Nadelchen ab, welche aus Alkohol leicht umkrystallisirt werden können. In Benzol und Aether ist die Substanz nur sehr schwer löslich. In kohlelsauren Alkalien und in concentrirter Salzsäure ist das Chinoxalin sehr leicht löslich.

Beim Erhitzen beginnt der Körper bei 250° C. zu sintern, wobei er immer brauner und brauner wird, und schmilzt endlich bei 257 bis 260° C., nachdem er ganz schwarz geworden ist.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 0.197 g Substanz gaben 0.47 g Kohlensäure und 0.092 g Wasser.  
 II. 0.1475 g Substanz gaben 16.6 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 712 mm und einer Temperatur von 18° C.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$
	I.	II.	
C	65.1	—	65.3 pCt.
H	5.2	—	4.95 »
N	—	13.9	13.86 »

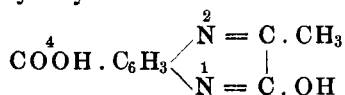
Dimethylchinoxalin-*m*-carbonsaures Silber,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}$ .

Mit Baryumchlorid giebt die ammoniakalische Lösung der Carbonsäure auch in concentrirter Lösung keinen Niederschlag, wohl aber erhält man auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz in Form weisser Nadelchen. Es ist in kaltem Wasser unlöslich und sehr schwer löslich in heissem. Für die Silberbestimmung wurde das Salz bei 110° getrocknet.

0.255 g Substanz gaben 0.09 g Silber.

Ag	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}$
	35.3		34.95 pCt.

## Methyloxychinoxalincarbonsäure,



Man löst die freie Diamidobenzoësäure in Wasser und setzt Brenztraubensäure im geringen Ueberschusse zu. Das carboxylirte Chinoxalin scheidet sich dabei sofort in weissen, gelbstichigen Nadelchen

aus, welche in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich sind. In Aether und Benzol ist der Körper nur sehr wenig löslich. In kohlen-sauren Alkalien ist auch dieser Körper sehr leicht löslich, aber ver-hältnismässig schwierig in concentrirter Salzsäure, was durch das ausser der Carboxylgruppe noch vorhandene phenolartige Hydroxyl erklärlich wird. Beim Erhitzen beginnt sich der Körper bei 300° C. zu bräunen und ist bei 330° vollständig schwarz geworden, ohne zu schmelzen.

Die Analyse ergab nachstehende Resultate:

- I. 0.142 g Substanz gaben 0.3075 g Kohlensäure und 0.056 g Wasser.  
 II. 0.1515 g Substanz gaben 19.4 ccm Stickstoff bei einem Barometer-stand von 712 mm und einer Temperatur von 16° C.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8N_2O_3$
C	59.1 —	58.8 pCt.
H	4.3 —	3.8 »
N	— 14.2	13.7 »

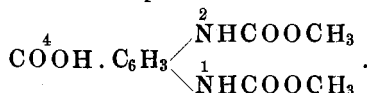
Methyloxychinoxalin-*m*-carbonsaures Baryum,  
 $(C_{10}H_7N_2O_3)_2Ba + 3H_2O$ .

Man fällt die ammoniakalische Lösung der Carbonsäure mit Chlorbaryum und erhält so das Salz in gelblichweissen Nadelchen. Dieselben sind fast unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in heissem. Für die Analyse wurde die Substanz im Exsiccator getrocknet.

- I. 0.256 g wasserhaltige Substanz gaben 0.0995 g Baryumsulfat.  
 II. 0.7095 g wasserhaltige Substanz gaben bei 130° getrocknet 0.062 g Verlust.  
 III. 0.4105 g bei 130° getrocknete Substanz gaben 0.1725 g Baryumsulfat.

	Gefunden		
	I.	II.	III.
Ba für wasserhaltige Substanz	22.8	—	24.7 pCt.
H <sub>2</sub> O » » »	—	8.7	— »
	Berechnet		
für $(C_{10}H_7N_2O_3)_2Ba + 3H_2O$	für $(C_{10}H_7N_2O_3)_2Ba$		
Ba	22.95	25.2 pCt.	
H <sub>2</sub> O	9.0	— »	

Phenylencarbonsäure-*m-p*-dicarbaminsäuremethylester,



Das carboxylierte Urethan erhält man am besten in der Weise, dass man die freie *m-p*-Diamidobenzoëssäure in warmem Eisessig löst und Chlorameisensäuremethylester im Ueberschuss zusetzt. Man giesst hierauf in Wasser und nach kurzer Zeit gesteht die Flüssigkeit

zu einem dicken Brei von seidenglänzenden Nadeln. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch.

In Wasser ist der Körper unlöslich, aber ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. In kohlensauen Alkalien löst sich die Substanz sehr leicht, giebt aber in ammoniakalischer Lösung mit Baryumchlorid keine Fällung; erstarrt dagegen mit Silbernitrat zu einer gelatinösen Masse.

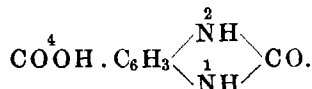
Beim Erhitzen beginnt das Urethan bei 300° zu sintern, fängt bei 340° unter stetiger Gasentwicklung an zu schmelzen, ist aber erst bei 350° vollständig geschmolzen und zersetzt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 0.277 g Substanz gaben 0.497 g Kohlensäure und 0.1165 g Wasser.  
 II. 0.273 g Substanz gaben 26 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 721 mm und einer Temperatur von 19° C.

	Gefunden		Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
	I.	II.	
C	48.9	—	49.25 pCt.
H	4.7	—	4.5 »
N	—	10.7	10.4 »

*m*-Phenylencarbonsäurecarbamid,



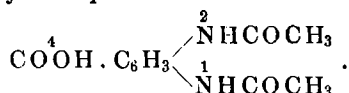
Man setzt zu der heissen Lösung der Diamidobenzoësäure in Eisessig eine möglichst concentrirte Lösung von Phosgen in Benzol im Ueberschusse zu. Die Reaction erfolgt sofort unter Ausscheidung des carboxylirten Harnstoffs. Man giesst sodann in Wasser. Der so erhaltene pulverige Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Cumol, Aether und nur sehr schwer löslich in kochendem Eisessig (1 : 500), aus dem die Substanz umkrystallisirt wurde. Man erhält so den Harnstoff in mikroskopischen Nadelchen oder Täfelchen. In concentrirter Salzsäure ist der Körper auch in der Hitze unlöslich, löst sich aber sehr leicht in verdünnten kohlensauen Alkalien. Bei 360° C. war der Körper weder gesintert, noch geschmolzen und nur schwach gebräunt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

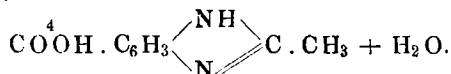
- I. 0.126 g Substanz gaben 0.2475 g Kohlensäure und 0.42 g Wasser.  
 II. 0.0862 g Substanz gaben 12.1 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 725 mm und einer Temperatur von 18° C.

	Gefunden		Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	I.	II.	
C	53.6	—	53.9 pCt.
H	3.7	—	3.4 »
N	—	15.8	15.7 »

Diacetyl-*m-p*-diamidobenzoësäure,



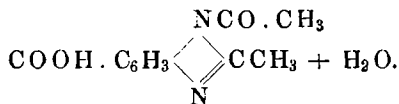
Kaiser<sup>1)</sup> hatte durch Reduction von Metanitroacetylparamido-  
benzoësäure ein Phenylencarbonsäureäthylenamidin erhalten von fol-  
gender Formel:



Es war nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich das Diamin  
bei der directen Acetylierung verhält.

Zu dem Zwecke wurde das freie Diamin längere Zeit mit einem  
grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid gekocht und die klare  
Flüssigkeit in Wasser gegossen. Nach einiger Zeit schied sich in  
fast theoretischer Menge das Acetylproduct aus. Dasselbe ist unlös-  
lich in Wasser, aber leicht löslich in heissem Alkohol. Die Substanz  
krystallisirt in weissen Nadelchen, welche bei 218<sup>o</sup> C. unter stürmi-  
scher Gasentwicklung schmelzen, während die Anhydrobase erst bei  
300<sup>o</sup> C. schmilzt. In verdünnter Salzsäure ist der Körper schwer  
löslich und wahrscheinlich nur unter Zersetzung.

Die Analysenzahlen weisen ausdrücklich auf die empirische Formel  
C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hin. Diese Formel entspricht in erster Linie der Diacetyl-  
verbindung, aber man kann auch nach dieser Formel eine acetylierte  
Anhydrobase plus Wasser annehmen, welche folgender Formel ent-  
spräche:



Man griff in neuerer Zeit öfter zu dieser Formel, um ihre leichte  
Löslichkeit in verdünnten Säuren zu erklären.

Es wurde daher versucht, ob es möglich ist, eine Acetylgruppe  
glatt abzuspalten und so zur Anhydrobase zu gelangen. Man müsste  
dann die letztere Zusammensetzung annehmen. Durch Kochen mit  
concentrirtem Ammoniak trat keine Zersetzung ein, wohl aber durch  
Erhitzen mit verdünnter Salzsäure. Der nach dem Abdampfen  
bleibende Rückstand war in Wasser leicht löslich und es lag also  
ein salzsaures Salz vor. Auf Zusatz von freier Krokonsäure zur  
Lösung des Salzes entstand sofort das für die *m-p*-Diamidobenzoë-  
säure charakteristische schwarze Azin. Ein anderer Theil des Salzes  
wurde in concentrirter Lösung mit essigsäurem Natron versetzt, und  
nach einiger Zeit schieden sich braun gefärbte Nadeln aus, welche in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2950.



Wasser und Alkohol sehr schwer löslich waren. Dieselben begannen nach der Reinigung sich beim Erhitzen auf 270° C. zu bräunen und zersetzten sich bei 300° vollständig, entsprechend den Angaben Kaiser's über die Acetanhydrobase. Es war also offenbar die Abspaltung der Acetylgruppen in zweifacher Weise verlaufen, und zwar entstand durch Abspaltung beider Acetylgruppen wieder die *m-p*-Diamidbenzoësäure, während durch Abspaltung nur einer Acetylgruppe die Kaiser'sche Acetanhydrobase entstand. Es kann also keine acetylierte Anhydrobase vorliegen, da sonst nur die Anhydrobase hätte erhalten werden können.

Es ist auch gar nicht einzusehen, warum eine acetylierte Anhydrobase stärker basische Eigenschaften zeigen soll, als ein diacetyliertes Orthodiamin, da doch der letzteren Verbindung eine stärkere Base zu Grunde liegt, als der ersteren. Es wurde nun noch versucht, ob durch Erhitzen eine Veränderung der Substanz eintritt, aber längeres Erhitzen auf 180° brachte keine Veränderung im Schmelzpunkt hervor, was weiter beweist, dass kein Wasser als solches im Molekül vorhanden ist.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0.189 g Substanz gaben 0.39 g Kohlensäure und 0.094 g Wasser.  
 II. 0.1895 g Substanz gaben 20.8 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 726 mm und einer Temperatur von 22° C.

	Gefunden		Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	I.	II.	
C	56.3	—	55.9 pCt.
H	5.5	—	5.1 »
N	—	12.2	11.9 »

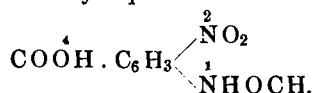
Es wurde nun noch untersucht, wie sich das Diamin gegen kochenden Eisessig verhält. Es zeigte sich sowohl an den allgemeinen Eigenschaften, als auch in dem Verhalten beim Erhitzen, dass hier nur die Kaiser'sche Acetanhydrobase entstanden war.

#### Formyl-*p*-amidobenzoësäure, C<sup>4</sup>O<sup>1</sup>OH C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> N<sup>1</sup>HCOH.

Schon in der Kälte löst sich *p*-Amidobenzoësäure sehr leicht in concentrirter Ameisensäure (1.2) und bei geringer Erwärmung erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Der so erhaltene Körper ist fast unlöslich in Wasser, löst sich aber ziemlich leicht in heissem Alkohol und wird daraus in weissen, kurzen Nadeln erhalten, welche bei 268° C. unter heftiger Gasentwicklung schmelzen. Für die Analyse wurde die Substanz im Exsiccator getrocknet.

0.385 g Substanz gaben 29.6 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 19° C. und einem Barometerstand von 724 mm.

	Gefunden	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> N
N	8.6	8.5 pCt.

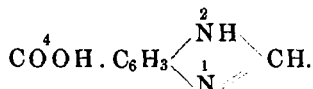
*m*-Nitroformyl-*p*-amidobenzoësäure,

Man erhält diesen Körper in theoretischer Ausbeute, wenn man Formyl-*p*-amidobenzoësäure in die 4-fache Menge rauchender Salpetersäure (1.52) bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen Portionen unter Kühlung einträgt und sodann auf Eis giesst. Die so erhaltene Substanz ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in schwach gelben Nadeln, welche bei 221° C. unter Gasentwicklung schmelzen. Der Körper zeigt die eigenthümliche Eigenschaft, dass er schon beim Erhitzen im feuchten Zustand auf 100° die Formylgruppe abspaltet und sich in die viel intensiver gefärbte Metanitro-*p*-amidobenzoësäure verwandelt, was durch den Schmelzpunkt von 284° C. und die Stickstoffbestimmung nachgewiesen wurde. Zugleich ist dadurch die Metastellung der Nitrogruppe bewiesen.

Für die Analyse wurde der Körper im Exsiccator getrocknet.

0.4385 g Substanz gaben 54 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 723 mm und einer Temperatur von 21° C.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_5$
N	13.7	13.3 pCt.

Phenylen-*m*-carbonsäuremethenylamidin,

Durch Reduction von *m*-Nitroformyl-*p*-amidobenzoësäure in eisessigsaurer Lösung erhält man obiges Amidin. Nach beendigter Reaction giesst man in Wasser, setzt zu der entstandenen schleimigen Masse solange Salzsäure, bis klare Lösung eingetreten ist und dampft zur Trockene. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, Salzsäuregas eingeleitet, das in farblosen Krystallen ausfallende salzsaure Amidin in Wasser gelöst und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Aus dem Filtrat fällt man wieder mit Salzsäuregas und wiederholt zur Reinigung diese Procedur noch einmal.

Das so erhaltene salzsaure Salz krystallisirt in weissen, seiden-glänzenden Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Aus seiner Lösung werden durch Schwefelsäure und Salpetersäure die entsprechenden schwerlöslichen Salze gefällt.

Versetzt man eine heisse concentrirte Lösung des salzsauren Salzes mit essigsauerm Natron, so scheidet sich schon in der Wärme das freie Amidin in Form weisser Nadelchen aus. Dieselben sind in

Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Eisessig. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten verdünnte Ameisensäure. Beim Erhitzen beginnt sich der Körper bei 300° C. zu bräunen und ist bei 325° C. ganz schwarz geworden, ohne geschmolzen zu sein.

Für die Analyse wurde das salzsaure Salz verwendet, welches bei 50—60° C. getrocknet worden war.

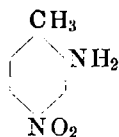
- I. 0.2155 g Substanz gaben 0.379 g Kohlensäure und 0.074 g Wasser.  
 II. 0.1595 g Substanz gaben 20 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 726 mm und einer Temperatur von 20° C.  
 III. 0.141 g Substanz gaben 0.0995 g Chlorsilber.

	Gefunden			Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . HCl
	I.	II.	III.	
C	48	—	—	48.4 pCt.
H	3.8	—	—	3.5 »
N	—	14	—	14.1 »
Cl	—	—	17.45	17.9 »

601. Otto N. Witt, E. Nölting und E. Grandmougin:  
 Ueber Abkömmlinge des Indazols.

(Vorgetragen in der Sitzung von Otto N. Witt.)

Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Collin <sup>1)</sup> vor längerer Zeit gefunden, dass Orthotoluidin bei der Nitrirung in stark saurer Lösung ein neues bei 107° schmelzendes Nitroderivat liefert, welches die Constitution



besitzt. Es wurde damals auch angegeben, dass diese Base durch Diazotirung und durch Kochen der erhaltenen Diazoverbindung mit Wasser glatt in das zugehörige Nitrokresol vom Schmelzpunkt 106 bis 108° übergehe. Nachdem nun der andere von uns (O. N. W.) im Sommer 1888 beobachtet hatte, dass die letztere Angabe nur bedingt richtig sei, haben wir uns zu einem weiteren Studium dieser Reaction vereinigt.

<sup>1)</sup> E. Nölting und A. Collin, diese Berichte XVII, 2168.