

bei verlaufende Reductionsprocesse in Anspruch genommen wurde. Endlich kann dieses Verhalten, zusammen mit den von Victor Meyer beobachteten Thatsachen, das von Phillips betonte Fehlen des Kohlenoxyds, vorausgesetzt dass dasselbe überhaupt ursprünglich vorhanden war, in natürlichen Gasen erklären.

Chem. Laboratorium Karlsruhe.

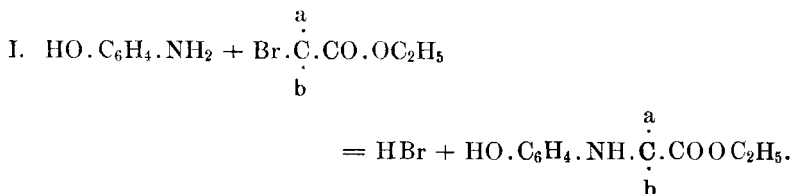
515. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XXIII. Ortho- und Para-Amidophenol.

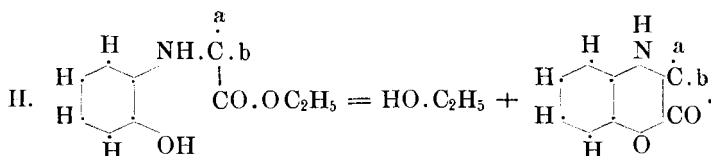
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 27. November.)

Die Umsetzung des *o*-Amidophenols mit den  $\alpha$ -Bromfettsäureestern sollte bei normalem Verlauf in erster Linie der Gleichung I entsprechen:



Um secundäre Reactionen zu vermeiden und einer Oxydation des bekanntlich leicht zersetzlichen Amidophenols vorzubeugen, wurde dem Gemisch der Ingredientien Natriumsulfit zugesetzt. In zweiter Linie konnte, namentlich bei höherer Temperatur, Ringschluss im Sinne des Schemas II erfolgen:



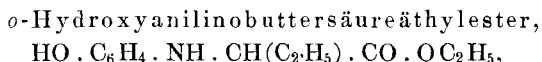
Der Einfluss der Substituenten a und b konnte endlich sich dahin äussern, dass weder die erste noch die zweite Reaction eintrat, sondern dass in Folge Collision z. B. der beiden für a und b in dem  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester vorhandenen Methylene mit dem *o*-Hydroxyl eine »Ausweichreaction« stattfand, wie solche schon früher bei den Synthesen in der Piperazingruppe beobachtet worden war. Die oben geschilderte Voraussicht wurde in der That bestätigt.



Freundlicher Mittheilung meines Kollegen Hrn. Prof. Dr. Doss zufolge, gehören die Krystalle dem rhombischen System an, stellen Tafeln mit der Combination  $0P \infty P \infty \dot{P} \infty \bar{P} \infty m\dot{P} \infty$  dar und sind möglicherweise hemiëdrisch.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, sowie in kaltem und heissem Ligroin; leicht löslich in heissem Wasser, heissen Mineralsäuren, Eisessig und Alkalien, ferner in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton.

2. 10.9 g *o*-Amidophenol, 19.5 g  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester, 25.2 g Natriumsulfit wurden 5 Stunden auf  $140^\circ$  erhitzt. Die mit Wasser, Natronlauge und Aether versetzte Reactionsmasse lieferte beim Verdunsten der ätherischen Schicht zunächst ein braunes Oel, in welchem sich nach 12-stündigem Stehen Krystalle ausschieden, welche nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei  $81^\circ$  schmelzen. Trotz des etwas zu hoch gefundenen Kohlenstoffgehaltes glaube ich die Verbindung als den



entstanden nach der oben sub I gegebenen Gleichung, ansprechen zu müssen.

Analyse: Ber. Procente: C 64.57, H 7.62, N 6.27.  
Gef. » » 65.77, » 7.61, » 6.50.

3. 10 g *o*-Amidophenol, 17.9 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester, 25 g Natriumsulfit wurden, nachdem bei  $135\text{--}140^\circ$  Schmelzung eingetreten war, 8 Stunden auf  $125^\circ$  erhitzt. Nach dieser Zeit war der Geruch des Bromfettsäureesters nicht mehr wahrzunehmen. Die Masse erstarrte in zwei Schichten. Die untere war farblos und bestand aus den Natriumsalzen, die obere war dunkelbraun gefärbt und stellte nadelförmige Krystalle dar. Durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether wurden die Letzteren gereinigt und schmolzen dann zwischen  $112\text{--}115^\circ$ . Rascher gelingt die Reinigung durch Destillation im Vacuum, wobei die Hauptmasse des genannten Körpers bei 23 mm zwischen  $168\text{--}176^\circ$  übergang.

Die Analyse ergab Werthe, welche für das oben sub IV formulirte

#### Isobutyr-*o*-aminophenol

stimmen.

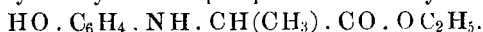
Analyse: Ber. Procente: C 67.01, H 7.27, N 7.82.  
Gef. » » 67.15, 67.37, 67.12, » 7.27, 7.28, 7.42, » 7.82.

Der Körper stellt nach Hrn. Prof. Dr. Doss ein Gemenge trikliner Tafeln und Säulen dar, an denen die Flächen  $\infty \check{P} \infty \cdot \infty \bar{P} \infty \cdot o P' \cdot \check{P} \infty \cdot m P'_1 \infty$  auftreten. Unlöslich ist die Verbindung in kaltem Wasser, verdünnten Mineralsäuren, Natronlauge und Ammoniak, wenig löslich in Ligroin, löslich in heissem Wasser, heissen verdünnten und in kalten concentrirten Mineralsäuren, ferner in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig.

*p*-Amidophenol.

4. 10.9 g Base, 18.1 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester, 25 g Natriumsulfit wurden 8 Stunden auf 125 — 130° erhitzt, sodann die erkaltete Masse mit Natronlauge und Aether versetzt, die Aetherschicht mit Wasser gewaschen, getrocknet und verdampft. Der Rückstand wurde in Eiskühlung fest. Aus Ligroin umkrystallisirt, lieferte er farblose Kryställchen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 86° schmolzen.

*p*-Hydroxyanilinopropionsäureäthylester,



Analyse: Ber. Procente: C 63.15, H 7.18, N 6.69.

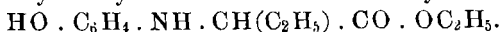
Gef. » » 63.29, » 7.23, » 6.72.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in kaltem Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig.

Um die Ausbeute an diesem normalen Verkettungsproduct zu bestimmen, wurde der Versuch mit 32.7 g Base, 54.3 Ester, 75.6 g Natriumsulfit wiederholt und die Reaktionsmasse mit siedendem Ligroin quantitativ extrahirt. Dabei resultirten 9.71 g des obigen Körpers.

5. 10.9 g Base, 19.5 g  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester, 25 g Natriumsulfit, wie sub 4 erhitzt und aufgearbeitet, lieferten, nach dem Umkrystallisiren des Rohesters aus Alkohol und Ligroin, farblose, glänzende, symmetrische Nadelchen vom Schmp. 59.5°. Sie sind wie das sub 4 beschriebene niedrigere Homologe leicht löslich in den dort aufgeführten Solventien.

*p*-Hydroxyanilinobuttersäureäthylester,



Analyse: Ber. Procente: C 64.57, H 7.62, N 6.27.

Gef. » » 64.51, » 7.60, » 6.30.

Die Ausbeute aus einer zweiten, quantitativ mit Ligroin, wie sub 4, behandelten Portion von 32.7 g Base betrug 16.43 g.

6. 10.9 g Base, 19.5 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester, 25 g Natriumsulfit, wie sub 4 erhitzt und aufgearbeitet, gaben beim Stehen in Eis Krystalle und etwas Oel. Da die Krystalle sich bei Zimmertemperatur wieder verflüssigten, wurde die Masse im Vacuum destillirt. Bei 279 mm ging bei 258° ziemlich constant ein Oel über, das in der Vorlage sofort erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Al-

kohol und Ligroin, ferner aus einem Gemisch von Aether und Ligroin, wurde der Schmelzpunkt  $91 - 91.5^{\circ}$  constant. Die bei diesen Reinigungsversuchen gemachte Beobachtung, dass der Schmelzpunkt nur durch häufiges Umkrystallisiren von  $87^{\circ}$  nach und nach bis  $91^{\circ}$  stieg, legt die Vermuthung nahe, dass hier, wie öfters beobachtet, in Folge intermolekularer Umlagerung während der Reaction der  $\alpha$ - und  $\beta$ -

*p*-Hydroxyanilinoisobuttersäureäthylester,

$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  und

$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ,

neben einander entstehen.

Analyse: Ber. Procente: C 64.57, H 7.62, N 6.27.

Gef. » » 64.38, » 7.52, » 6.37.

Die Substanz stellt glänzende, schwach gelblich gefärbte Prismen dar, die in Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse den sub 4 und 5 beschriebenen Körpern durchaus ähnlich sind.

Eine Ausbeutebestimmung, in der oben beschriebenen Weise mit 32.7 g Base durchgeführt, ergab im Ganzen 4.6 g Ester.

Die Fehler, die naturgemäss diesen quantitativen Bestimmungen anhaften, veranlassen mich, von einer Speculation über das Verhältniss der Ausbeuten abzusehen. Jedenfalls aber ist auch hier die Ausbeute an Isobutylderivat die relativ geringste.

An der Ausführung der beschriebenen Versuche haben sich die HH. Dr. H. Guntrum, stud. König und Blumfeld betheiligt, denen ich für ihre geschickte Hülfe meinen Dank auch an dieser Stelle ausspreche.

#### 516. E. Noeltig und E. Fourneaux: Ueber die Reductionsproducte der nitrirten Dimethylaniline.

(Eingegangen am 22. November.)

Von den in der folgenden, vor 6 Jahren ausgeführten und von Fourneaux als Doctor-Dissertation benutzten Arbeit beschriebenen zahlreichen Körpern sind in der Zwischenzeit einige von Lauth<sup>1)</sup> untersucht worden. Obgleich unsere Resultate mit denen des genannten Forschers übereinstimmen, geben wir sie hier noch einmal des Zusammenhanges wegen wieder, umsomehr da manche Beobachtungen desselben durch die unsrigen ergänzt werden.

#### Nitrirung des Dimethylanilins.

Diese Operation wurde nach den Vorschriften von Groll<sup>2)</sup> ausgeführt: 2 kg Dimethylanilin wurden in 40 kg Schwefelsäure von

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 7, 469 ff.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 198.