

Versuche, diese Acetylverbindung durch Kochen mit  $\frac{1}{20}$ -Normal-Schwefelsäure zu verseifen, ergaben unbefriedigende Resultate. Bei 2–5-stündigem Kochen war noch nicht vollständige Verseifung eingetreten, bei 7-stündigem Kochen wurde auch der Rohrzucker zum Theil schon unter Bildung organischer Säuren (wahrscheinlich von Lävulinsäure und Ameisensäure) zersetzt.

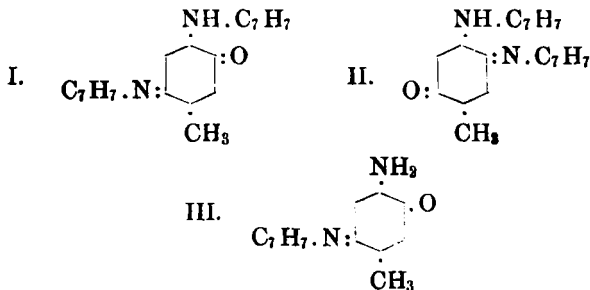
Dagegen gelang die quantitative Verseifung durch wässrig-methylalkoholische Natronlauge in der Kälte, wodurch Rohrzucker unter denselben Bedingungen, wie wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugten, nicht angegriffen wird.

0.1655 g Acetylrohrzucker, mit 50 ccm reinem Methylalkohol und 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge über Nacht stehen gelassen, verbrauchten zur Neutralisation unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator 30.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure. Daraus berechnen sich 70.69 pCt. Essigsäure, während die Theorie 70.79 pCt. verlangen würde. Es liegt also in der That der Octacetyl-Rohrzucker vor.

#### 643. E. Börnstein: Ueber einen besonderen Fall von sterischer Hinderung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einigen Monaten<sup>1)</sup> beschrieb ich als ein Derivat der durch Oxydation des *p*-Toluidins zu erhaltenden »Perkin'schen Base« (*p*-Tolylamidoditolyl-*p*-toluchinondiimid) das durch Einwirkung von verdünnter alkoholischer Schwefelsäure unter Ersatz eines Toluidinrestes durch Sauerstoff aus demselben sich bildende *p*-Tolylamido-*p*-toluchinonmonotolyimid der Formel  $(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{NH})(\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{N})\text{C}_6\text{H}_2(\text{O})$ . Dabei liess ich die Frage nach der Constitution dieser Verbindung, insofern es sich um die Entscheidung handelte, welche der Formeln I und II ihr zukomme, noch offen,

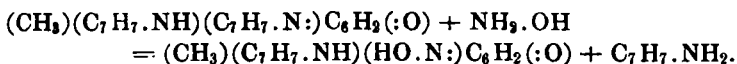


<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1274 [1901].

im Hinblick auf die Möglichkeit, dass sich in der Mutterlauge der Verbindung noch das zweite Isomere finden möchte. Nachdem sich inzwischen jeder Versuch, aus dieser Mutterlauge etwas Krystallisierbares zu gewinnen, als vergeblich erwiesen hat und die Darstellung des analogen Zersetzungsproductes aus der Barsilowsky'schen Base,  $(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)(\text{C}_7\text{H}_7.\text{N}:)_2\text{C}_6\text{H}_5$ , für welches Green<sup>1)</sup> die Formel III einwandfrei nachgewiesen hat, dessen völlige Analogie mit dem von mir erhaltenen Producte zu Tage treten liess, trage ich kein Bedenken, diesem die entsprechende Formel I zu Grunde zu legen, die auf der Annahme beruht, dass die Abspaltung des Toluidinrestes an der *o*-Stelle zu der — hier substituirten — Amidogruppe sich vollzogen hat.

In voller Uebereinstimmung damit befindet sich auch die im Folgenden zu besprechende Beobachtung.

Zur näheren Charakterisirung des Monimids als eines Chinonderivats mit einer freien Carbonylgruppe hatte ich dasselbe mit Hydroxylaminsalz behandelt und war dabei in glatter Reaction, aber trotzdem — für das erwartete Oxim — ungenügender Ausbeute, zu einem schön krystallisirten Reactionsproducte gelangt. Bei der Analyse desselben aber wurden Zahlen erhalten, die mit der Formel der vermutheten Verbindung in keiner Weise in Einklang zu bringen waren. Diese Unklarheit über die Natur des entstandenen Körpers schwand erst, als es bei der Untersuchung der fast farblosen Reactionsflüssigkeit, aus der derselbe sich leicht und vollkommen hatte abscheiden lassen und die man daher zunächst glaubte vernachlässigen zu dürfen, gelang, eine nicht unbeträchtliche Menge von *p*-Toluidin darin aufzufinden, welches sich offenbar bei der Reaction aus dem Molekül des Chinominids abgespalten hatte. Denn die Berücksichtigung dieses Umstandes führte alsbald zur klaren Einsicht in den unter der Einwirkung des Hydroxylamins sich abspielenden Vorgang; sowohl analytische wie Ausbeute-Zahlen wiesen in befriedigender Uebereinstimmung darauf hin, dass die Reaction im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen sei:



Das Hydroxylamin hat mithin zwar das vorhandene Carbonylsauerstoffatom intact gelassen, dafür aber die in *p*-Stellung dazu befindliche Tolylimidgruppe aus dem Molekül verdrängt, um an dieser Stelle oximbildend einzutreten.

Zur Erklärung für diesen Vorgang kann man wohl nur die sterischen Verhältnisse der Verbindung heranziehen, die dazu geführt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2772 [1893].

haben, dass die verhältnissmässig grosse Atomgruppe des Tolyimidrestes die Substitution des benachbarten Sauerstoffatoms hinderte, so dass der Oximrest an die andere chinoid gebundene Stelle trat, der nur eine Methylgruppe benachbart ist, dort aber sogar die Tolyimidgruppe verdrängen konnte. Der Vorgang steht in guter Uebereinstimmung mit den über orientirende Wirkung verschieden grosser substituierender Gruppen früher<sup>1)</sup> von anderer Seite veröffentlichten Beobachtungen.

#### Versuche.

8 g der rothen Imidbase, 6 g Hydroxylaminchlorhydrat und 6 g Natriumcarbonat wurden mit 200 ccm Alkohol übergossen und kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei gingen die dunkelrothen Krystalle allmählich in Lösung, während die Farbe der Flüssigkeit heller wurde und einen mehr gelbrothen Ton annahm. Die nun klare Lösung wurde noch heiss mit etwa dem gleichen Volumen heissen Wassers versetzt, wodurch die am Boden liegenden anorganischen Salze in Lösung gingen, und langsam erkalten gelassen, wobei 5 g des Reactionsproductes in Form von gelbrothen glänzenden Blättchen auskrystallisirten. Die zur Entfernung des Alkohols eingedunstete Mutterlauge derselben liess etwas schwarze Schmierer fallen, das klare Filtrat davon trübte sich auf Zusatz von Natronlauge und war binnen kurzer Zeit von farblosen, flimmernden Kryställchen erfüllt, die bei Behandlung mit einem Dampfstrom als ölige Tropfen überdestillirten, um bald zu glänzenden weissen Blättchen zu erstarren. Dieselben wurden in einer Menge von 1.5 g erhalten und zeigten den bei 45° liegenden Schmelzpunkt, sowie die übrigen Eigenschaften des *p*-Toluidins.

Ein besonderer Versuch erwies, dass die gleiche Reaction auch ohne Zusatz von Natriumcarbonat verläuft, doch weniger glatt und unter reichlicher Schmierbildung.

Das Reactionsproduct ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, der es in der Hitze wesentlich stärker löst als in der Kälte, rein und bildet so gelbrothe, glänzende, schmale Blättchen oder aus solchen bestehende Wäzchen vom Schmp. 190°. Dasselbe ist mässig löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, etwas weniger in Benzol. Der Körper löst sich in wässrigen Alkalien, selbst in Natriumcarbonat beim Erhitzen zu einer rothen Flüssigkeit, aus der er durch verdünnte Säuren wieder unverändert gefällt wird. Starke

<sup>1)</sup> Vergl. besonders Nietzki und Kehrman, diese Berichte 20, 613 [1887]; Kehrman, diese Berichte 21, 3315 [1888]; 23, 130 [1890]; Journ. für prakt. Chem. [2] 40, 257 [1889]; 42, 134 [1890]; V. Meyer und J. J. Sudborough, diese Berichte 27, 510, 1580, 3146 [1894]; V. Meyer, diese Berichte 28, 182, 1254 [1895]; F. Baum, diese Berichte 28, 3207 [1895].

Salzsäure nimmt ihn mit blavioletter Farbe auf, concentrirte Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bei Wasserzusatz in ein lebhaftes Violet umschlägt. Die Nitrosoreaction mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure giebt die Verbindung nicht. Die Analyse bewies die oben angegebene Zusammensetzung:

0.1546 g Sbst.: 0.3947 g  $\text{CO}_2$ , 0.0714 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1856 g Sbst.: 0.4748 g  $\text{CO}_2$ , 0.1005 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1516 g Sbst.: 0.3900 g  $\text{CO}_2$ , 0.0798 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0998 g Sbst.: 10.3 ccm N (17.5°, 759 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 69.42, H 5.79, N 11.57.  
Gef. » 69.63, 69.77, 70.15, » 5.13, 6.01, 5.85, » 11.91.

Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung wird die Verbindung leicht unter Entfärbung reducirt und in eine Base verwandelt, die sich schon in der sauren Lösung an der Luft unter Blaufärbung oxydirt, im freien Zustande aber rasch verharzt.

Die mitgetheilten Versuche wurden im organischen Laboratorium der kgl. Technischen Hochschule zu Charlottenburg ausgeführt.

#### 644. Heinrich Seidel: Ueber Derivate der Nitroptalsäuren. [Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. December 1901.)

Eine Publication im vorletzten Hefte der »Berichte«, S. 3735 ff. von P. Onnertz veranlasst mich, meine Resultate, die ich im Gebiete der Derivate der Nitroptalsäuren gewonnen habe, als kurze Mittheilung an dieser Stelle zu veröffentlichen. Eine ausführlichere Publication erfolgt demnächst in den Wiener Monatsheften.

Die beiden Nitroptalsäuren wurden zunächst durch ihre verschiedene Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure bei einem Punkte getrennt, der durch eine Versuchsreihe festgestellt war. Die Reinigung wurde nach bekannten Methoden durchgeführt.

Die  $\beta$ -Nitroptalsäure wurde durch Erhitzen in einem Ammoniakstrome in Nitroptalimid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{NH}$  (4.1.2), übergeführt. Schmp. 202°. Das in analoger Weise hergestellte  $\alpha$ -Imid zeigt den Schmp. 216°. Das  $\alpha$ -Imid krystallisirt aus Aceton in gelblichweissen Nadeln, das  $\beta$ -Imid in gelblich schimmernden Blättchen. Durch die Anwendung der Hofmann'schen Reaction wurde das  $\alpha$ -Imid in eine Nitroanthranilsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)$  (1.2.6), übergeführt, von ockergelber Farbe, schwach süßem Geschmack und sandig-krystallinischer Consistenz; ziemlich leicht löslich in Wasser. Schmp. 184°. Spaltet leicht die Carboxylgruppe ab unter Bildung von *m*-Nitrilanilin; beim Diazotiren und Verkochen entsteht *m*-Nitrophenol. Eine zweite mögliche Isomere entsteht nicht.