

active Princip von gummiartigen Stoffen festgehalten wird und mit denselben aufgelöst und ausgefällt werden kann. Unwillkürlich denkt man hier an eine Analogie mit den radioactiven Substanzen, welche ebenfalls an inerten Stoffen, wie Baryumsulfat, Bleichlorid u. s. w., haften. Nun ist es kaum nöthig hervorzuhellen, dass es bei den Fermenten ebensowenig, wie bei den radioactiven Substanzen, zulässig ist, die chemische Natur des Substrates auf das active Princip selbst ohne weiteres zu übertragen.

Genf. Pflanzenchemisches Laborat. des Botanischen Institutes.

7. A. Rising: Ueber die Methyl- und Aethyl-Aether des *p*-Oxyphenylhydroxylamins und die daraus dargestellten Azoxyverbindungen.

(Eingegangen am 16. December 1903.)

Mit Studien über die Reductionsproducte der Nitroanisole und Nitrophenetole beschäftigt, veranlassen mich die Untersuchungen von Th. Rotarski¹⁾ über die Schmelzerscheinungen des *p*-Azoxyanisols zu einer kurzen Mittheilung, durch welche die Widerlegung der von Rotarski gezogenen Schlüsse durch Schenck und Eichwald²⁾ in Bezug auf die Hypothese der flüssigen Krystalle bestätigt werden soll.

p-Anisolhydroxylamin (*p*-Methoxyphenylhydroxylamin).

Die Darstellung dieser Base aus *p*-Nitroanisol erfordert in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit noch genauere Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen als die der schon bekannten, von Bamberger und seinen Schülern dargestellten Arylhydroxylamine.

15.3 g *p*-Nitroanisol werden in 60 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g Salmiak in 50 ccm Wasser gemischt. Die Mischung wird auf 65° erwärmt und im Verlauf von 2 Minuten mit 15 g Zinkstaub versetzt, dann noch 3 Minuten bei 65° geschüttelt, schnell abgesaugt und mit ca. 50 ccm heissem Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wird in einer Kältemischung abgekühlt, die hierdurch entstandene Abscheidung abgesaugt und auf der Filterplatte mit Benzol gewaschen, bis der Rückstand rein weiss erscheint. Dieser stellt reines *p*-Anisolhydroxylamin in einer Ausbeute von ca. 50 pCt. der Theorie dar. Das alkoholische Filtrat enthält, neben unverändertem *p*-Nitroanisol und *p*-Anisidin, sehr wenig *p*-Anisolhydroxylamin; die

¹⁾ Diese Berichte 36, 3158 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 3873 [1903].

Benzollösung enthält *p*-Nitroanisol, sowie *p*-Azoxy- und *p*-Azoanisol, aber fast kein *p*-Anisolhydroxylamin.

Durch kleinere Abweichungen von dieser Darstellungsmethode, z. B. durch längere Reduktionsdauer oder höhere Temperatur, bekam ich immer statt Anisolhydroxylamin grössere Mengen eines aus der alkoholisch-wässrigen Lösung in Form gelber Krystallnadeln sich abscheidenden Körpers, welcher die Löslichkeitsverhältnisse des Azoxyanisols zeigte, dessen Schmelzpunkt aber bei 138—140° lag. Da dieser durch Umkrystallisiren aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur unbedeutend verändert wurde, obgleich ich Grund hatte anzunehmen, dass ein Gemisch von *p*-Azoxy- und *p*-Azo-Anisol vorlag, so versuchte ich, durch Anwendung von concentrirter Salzsäure, die Schmidt und Möhlau¹⁾ zur Trennung von *o*-Azo- und *o*-Azoxy-Phenetol empfohlen haben, die beiden Körper von einander zu isoliren. Durch wiederholtes Auskochen mit 30-procentiger, wässriger Salzsäure bekam ich schliesslich als unlöslichen Rückstand *p*-Azoxyanisol vom Schmp. 118.6°, Klärungspunkt 134.8° (Bad auf 106° vorgewärmt, Quecksilber bis 100° im Bade). In der heissen, tiefrothen Lösung befand sich das *p*-Azoanisol, welches beim Abkühlen auskrystallisirte, in Form von langen, dunkelrothen Fäden (Chlorhydrat?), die, auf dem Filzfilter gesammelt und mit Wasser nachgewaschen, die gelbe Farbe des *p*-Azoanisols wieder annahmen. Der Schmelzpunkt lag bei 158°.

Das *p*-Anisolhydroxylamin stellt atlasglänzende, weisse Schuppen oder flache Nadeln dar. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 98° und ist sehr abhängig von uncontrolierbaren Umständen. Bei einigem Erwärmen bei der Temperatur des Schmelzpunktes erstarrt das Geschmolzene wieder theilweise, um bei weiterem Erhitzen wieder klar zu schmelzen unter Entweichen von Gas (Wasserdampf?).

0.1030 g Subst.: 9.6 ccm N (16.5°, 724 mm).

Ber. N 10.07. Gef. N 10.31.

Löslichkeit: Wasser kalt schwer, beim Erwärmen tritt sofort Zersetzung ein (es wurden *p*-Nitroso- und *p*-Azoxy-Anisol isolirt). Alkohol ziemlich leicht. Aether bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht, unter 0° sehr schwer. Benzol kalt schwer, warm ziemlich leicht. Petroläther schwer.

p-Nitroso-anisol.

Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man eine frisch bereitete, alkoholische Lösung von *p*-Anisolhydroxylamin (1 + 10) unter Umrühren in eine mit Eisstücken abgekühlte Lösung der berechneten Menge Eisenchlorid einlaufen. Es entsteht sofort eine hellgrüne Fällung,

¹⁾ Beilstein, 3. Aufl., IV, 1342.

die man absaugt, mit kaltem Wasser nachwäscht und bei ca. 10° auf Thon trocknet. Die so erhaltene Verbindung schmilzt bei 20–21° und ist durch Umkrystallisation aus Petroläther oder durch Destillation mit Wasserdampf leicht in ganz reinem Zustande zu bekommen. Der Schmelzpunkt des reinen *p*-Nitrosoanisols liegt bei 23°. Der von Baeyer und Knorr¹⁾ angegebene Schmelzpunkt (32–34°) für ein aus *p*-Anisidin durch Oxydation mit Caro'scher Säure erhaltenes *p*-Nitrosoanisol bezieht sich, wie die Verfasser angaben, auf ein mit *p*-Nitroanisol stark verunreinigtes Präparat. Das reine *p*-Nitrosoanisol ist ziemlich beständig und war nach 14-tägigem Aufbewahren in einer Flasche ohne Verschluss noch unverändert.

0.1954 g Sbst.: 17.4 ccm N (8°, 741 mm).

Ber. N 10.22. Gef. N 10.48.

Der Reinheitsgrad wird ferner noch durch die Thatsache bestätigt, dass ich beim Vermischen alkoholischer Lösungen der theoretischen Mengen von *p*-Nitrosoanisol und *p*-Anisolhydroxylamin quantitative Ausbeuten von *p*-Azoxyanisol erzielte. Dieses blieb beim Kochen mit 30-procentiger Salzsäure unverändert, ohne der Salzsäure eine rothe Farbe zu verleihen. Nach Umkrystallisation aus Alkohol schmolz die Verbindung constant bei 118.6° unter der von Gattermann²⁾ beschriebenen Erscheinung, d. h. der Körper bildete eine trübe Schmelze, die erst bei 134.8° klar wurde. Bei wiederholter Umkrystallisation aus Aethylalkohol, Amylalkohol oder Benzol blieb der Schmelzpunkt unverändert, ebenso war der Schmelzpunkt des Destillationsrückstandes nach dem Behandeln des Präparates mit überhitztem Wasserdampf ganz unverändert.

p-Phenetol-hydroxylamin (*p*-Aethoxyphenyl-hydroxylamin).

Die Darstellung dieser Base geschieht auf die gleiche Art und Weise wie diejenige des *p*-Anisolhydroxylamins. Aus 0.1 Mol. (= 16.7 g) *p*-Nitrophenetol wurden 7.6 g (ca. 50 pCt. der Theorie) *p*-Phenetolhydroxylamin erhalten. Auch bei dieser Darstellung müssen die Versuchsbedingungen genau eingehalten werden, da im anderen Falle statt *p*-Phenetolhydroxylamin eine Mischung von *p*-Azo- und *p*-Azoxy-Phenetol neben *p*-Phenetidin resultirt.

Frisch dargestellt, bildet das *p*-Phenetolhydroxylamin rein weisse, atlasglänzende Schuppen, deren Schmelzpunkt bei 91.5–92° liegt. (Bad auf 75° vorgewärmt.) Der Schmelzpunkt ist aber (wenn auch nicht in dem Maasse wie bei *p*-Anisolhydroxylamin) sehr von der Erhitzungsart abhängig. Das *p*-Phenetolhydroxylamin ist äusserst leicht zersetzlich und kann nur einige Stunden unverändert aufbewahrt

¹⁾ Diese Berichte 35, 3085 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 23, 1740 [1890].

werden. Ein nicht zu stark zersetztes Product lässt sich aber wieder durch Umkrystallisiren aus Aether reinigen.

0.1010 g Sbst.: 8.6 ccm N (16°, 709 mm).

Ber. N 9.15. Gef. N 9.23.

Die Löslichkeit des *p*-Phenetolhydroxylamins in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther ist der des *p*-Anisolhydroxylamins fast gleich. Durch Oxydation mit Eisenchlorid in der für *p*-Anisolhydroxylamin angegebenen Weise bekommt man in fast quantitativer Ausbeute

p-Nitroso-phenetol,

welches, aus Petroläther umkrystallisirt, grosse, blaugrüne, ziemlich beständige Krystallprismen vom Schmp. 33—34° bildet. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin leicht löslich, in Wasser fast unlöslich, in Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur leicht, unter 0° aber ziemlich schwer löslich.

0.1653 g Sbst.: 13.5 ccm N (14°, 740 mm).

Ber. N 9.27. Gef. N 9.33.

Aequimolekulare Mengen von *p*-Nitrosophenetol und *p*-Phenetolhydroxylamin in alkoholischer Lösung zusammengebracht, geben sofort in quantitativer Ausbeute und voller Reinheit *p*-Azoxyphenetol, welches wie das *p*-Azoxyanisol beim Behandeln mit siedender, 30-procentiger Salzsäure ganz intact bleibt, während die kleinsten Mengen absichtlich zugegebenen *p*-Azophenetols die Säure tief roth färben. Besonders empfindlich wird die Reaction auf *p*-Azophenetol, wenn man statt der wässrigen Salzsäure, in welcher sich das *p*-Azophenetol schwierig löst, alkoholische Salzsäure anwendet. Der Schmelzpunkt des *p*-Azoxyphenetols wurde sehr genau controllirt und dabei die Angaben von Gattermann¹⁾ in der Hauptsache bestätigt (Gattermann giebt den Schmp. 134° und den Klärungspunkt 165° an).

Sowohl das Rohproduct, wie das aus Alkohol zweimal umkrystallisirte, dann mit heisser, alkoholischer Salzsäure behandelte und endlich aus Amylalkohol wieder umkrystallisirte Präparat zeigte den Schmp. 137.4—137.9° und den Klärungspunkt 168—168.5°.

Das Schmelzbad war auf 125° vorgewärmt und das Quecksilbersteckte bis 100° im Bade.

Schliesslich habe ich auch das in Blättchen krystallisirende *p,p*-Anisol-azoxy-phenetol aus *p*-Phenetolhydroxylamin und *p*-Nitrosoanisol in reinem Zustande erhalten. Auch in diesem Fall konnte ich die von Gattermann¹⁾ beschriebene und von Lehmann mit Hülfe-

¹⁾ Diese Berichte 23, 1742 [1890].

der Hypothese der flüssigen Krystalle erklärte Erscheinung bestätigen. Ich fand aber sowohl den Schmelzpunkt wie den Klärungspunkt bedeutend höher liegend als Gattermann angegeben hat, was wohl darauf beruht, dass die Gattermann'sche Substanz, die in Mischung mit Azoxyanisol gewonnen wurde, nicht ganz von dieser Verbindung bei der Behandlung mit Alkohol getrennt werden konnte, während die von mir dargestellte Substanz schon als Rohproduct ganz rein vorlag. Sie löste sich in alkoholischer Salzsäure, ohne diese roth zu färben.

Das Rohproduct schmolz bei $93.5 - 94^{\circ}$. Denselben Schmelzpunkt zeigte die Substanz nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol und auch nach dem Behandeln mit alkoholischer Salzsäure. Der Klärungspunkt lag in allen drei Fällen bei 149.6° (Bad auf 70° vorgewärmt).

Im December 1903. Wissenschaftliches Laboratorium der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

8. Hans und Astrid Euler: Ueber α -Isonitroso- β -nitrosaminobuttersäureester und Derivate desselben.

(Eingegangen am 16. December 1903.)

Seit der vor kurzem erschienenen Mittheilung unserer Untersuchung »Ueber die Einwirkung von Amylnitrit auf β -Aminocrotonsäureester«¹⁾ haben wir einige Versuche angestellt, um zwischen den beiden, von uns erwähnten Constitutionsmöglichkeiten der besprochenen Körper entscheiden zu können.

Aus dem l. c. zuerst erwähnten Ammoniumsalz wurde mit salpetriger Säure ein Körper erhalten, welcher die gleiche Zusammensetzung, $C_6H_9NO_4$, wie der Isonitrosoacetessigester besitzt.

Indem wir nun die Identität dieses Körpers mit V. Meyer's Isonitrosoacetessigester feststellen konnten, glauben wir damit einen einwandfreien Constitutionsbeweis für die studirte, merkwürdige Körperklasse und deren cyclische Derivate gefunden zu haben.

Zunächst ergeben unsere älteren und neueren Versuche eine vollständige Uebereinstimmung zwischen unserem Reactionsproduct und V. Meyer's Isonitrosoverbindung. Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher die farblosen Prismen zerfliessen, kann unsere frühere Schmelzpunktsangabe (ca. 50°) als genügend übereinstimmend mit derjenigen V. Meyer's angesehen werden. Beide Körper werden von Alkalien

¹⁾ Diese Berichte 36, 4246 u. 4366 [1903].