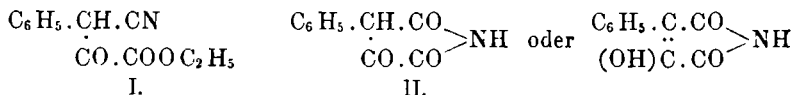


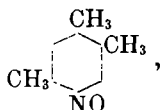
zeichnet worden. Auch sie ist gleichfalls durch die Bildung eines leuchtend roten Natriumsalzes ausgezeichnet und in völlig analoger Reaktion wie die Substanz aus *p*-Xylylencyanid-oxalester entstanden:



287. Eug. Bamberger: Über zwei polymere, starre Nitroso-pseudocumole.

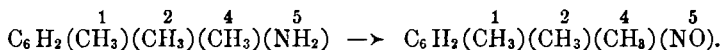
(Eingegangen am 10. Juni 1910.)

Daß gewisse *C*-Nitrosoverbindungen farblose, feste und farbige, häufig flüssige Modifikationen bilden, und daß der optische Unterschied auf Polymerie beruht, ist bekannt; dagegen scheint es nicht bekannt zu sein, daß *C*-Nitrosokörper auch in zwei starren, in Bezug auf Farbe und Schmelzpunkt verschiedenen Formen auftreten können. Ein derartiger Fall liegt beim Nitroso-pseudocumol,



vor¹⁾. Es erscheint einerseits in blaugrünen Blättchen oder durchsichtigen Tafeln, andererseits in farblosen Nadeln.

Die empfehlenswerteste Methode zur Darstellung des Nitrosocumols besteht in der Oxydation von Pseudocumidin mit Sulfoper-säure (Caros Reagens):



Nitroso-pseudocumol.

1700 ccm einer 9.92 g aktiven Sauerstoff enthaltenden, genau neutralisierten Caroschen Lösung werden nach Zusatz von 40 g (durch Dampf-Destillation und nachfolgende Krystallisation aus Petrol-äther) gereinigtem, fein pulverisiertem Pseudocumidin bei 0° bis + 5° turbiniert, und durch zeitweisen Zusatz von Sodalösung (im ganzen 200 ccm, enthaltend 26.5 g wasserfreies Natriumcarbonat) wird dafür gesorgt, daß die Neutralität möglichst erhalten bleibt. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald bräunlich und nimmt den stechenden Geruch der

¹⁾ Die Beobachtung wurde zufällig von Hrn. Dr. Blangey gemacht.

C-Nitrosoaryle an. Nach einer Stunde werden die braunen Flocken filtriert, mit Wasser gewaschen, mit ganz verdünnter, kalter Salzsäure zur Entfernung von Cumidin verrieben, abgesaugt, abermals mit Wasser gewaschen und mit Dampf destilliert. Das Nitrosocumol geht rasch in grünen Tröpfchen über, welche in der Vorlage zu ebenfalls grünen Krystallen erstarren. Ausbeute 16 g. Bei einem anderen Versuch 35 g¹⁾ aus 72 g Cumidin. Das Rohprodukt ist nahezu, nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol vollständig rein.

0.1129 g Sbst.: 10.4 ccm N (20.5°, 724 mm).

C₉H₁₁NO. Ber. N 9.4. Gef. N 9.95²⁾.

Farbloses Nitrosocumol ist in kochendem Alkohol sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich. Läßt man die tiefgrün gefärbte, heiße Lösung unter beständigem, kräftigem Reiben mit dem Glasstab erkalten, so schießen rein weiße, oft buketartig gruppierte Nadelchen an; erfolgt die Abkühlung dagegen ohne mechanische Störung, so scheiden sich in der Regel bläulichgrüne, in der Farbe an Eisenvitriol erinnernde, intensiv atlasglänzende, oft briefkuvertartig geformte Blättchen aus, denen in der Mehrzahl der Fälle geringe Partien der farblosen Modifikation beigemischt sind. Die Abkühlungsgeschwindigkeit scheint ohne Einfluß.

Die grüne Form ist metastabil und daher nicht dauernd beständig; sie geht unter allen Umständen mehr oder minder rasch in die farblose über. Man kann sie auch in der Weise erhalten, daß man farbloses Nitrosocumol, dessen Darstellung nach obigem meist keine Schwierigkeiten darbietet, durch Erwärmen verflüssigt und die Schmelze rasch — z. B. durch Eintauchen in Eiswasser — abkühlt. Das Erstarrungsprodukt ist, wenn der Zufall günstig ist, durchgehends blaugrün und schmilzt bei 45—46° zu einer klaren, grünen Flüssigkeit; sehr häufig — sogar in der Mehrzahl der Fälle — enthält es jedoch weiße Partikeln der stabilen Modifikation und schmilzt alsdann bei der angegebenen Temperatur zu einem trüben Liquidum, das erst bei weiterem Erwärmen klar wird; beim Einfüllen der grünen Krystalle in das Schmelzpunktröhrchen ist Reibung tunlichst zu vermeiden, da sonst weiße Substanz entsteht. Je größer die Zahl der weißen »Keime«, um so höher der Schmelzpunkt. Läßt man die durch Erwärmen der weißen Krystalle auf ihren Schmelzpunkt (65°) hergestellte grüne Schmelze langsam (in einem Bade flüssigen Paraffins) erkalten, so erstarrt sie in der Regel bei etwa 30°, bisweilen aber

¹⁾ Durch genauere Festlegung der günstigsten Versuchsbedingungen würde sich die Ausbeute wohl noch erhöhen lassen.

²⁾ Das Plus im Stickstoffgehalt rührt wohl daher, daß ein mehrere Monate altes Präparat zur Analyse benutzt wurde.

erst nach einiger Zeit, z. B. einer halben Stunde, bei Zimmertemperatur. Es handelt sich dabei vermutlich um Überkaltungserscheinungen. Auch die auf solche Weise bereiteten, grünen Formen sind selten ganz frei von den weißen, da sie bei 45—46° nicht vollständig schmelzen; nur in zwei Fällen unter vielen verflüssigte sich die erstarrte grüne Krystallmasse bei nochmaligem Erwärmen restlos bei dieser Temperatur.

Erwärmt man das trübe, grüne Liquidum von 46° an allmählich weiter, so wird die Farbe heller, die Konsistenz im gleichen Maße fester, und schließlich ist es vollständig in weiße Krystalle umgewandelt; letztere zeigen den Schmelzpunkt der bimolekularen¹⁾ Form 62.5—65°. Erhält man die Temperatur der trüben, grünen Schmelze einige Zeit, z. B. 30 Minuten, etwa zwischen 46° und 50°, so wird sie auch unter diesen Umständen völlig farblos und fest und schmilzt bei fortgesetztem Erwärmen erst bei 62.5—65°. Dies Phänomen erfordert nicht immer die gleiche Zeit; bisweilen erstarrt und verblaßt die grüne Schmelze schon nach einigen Minuten, in einem Fall trat die Erscheinung sogar plötzlich ein.

Überläßt man die durch Schmelzen und Wiedererstarren erhaltenen grünen, von weißen Partikeln freien Krystalle sich selbst bei Zimmertemperatur, so werden sie erst innerhalb längerer Zeit, etwa in 6—7 oder noch mehr Tagen, weiß. Das Licht ist dabei ohne Einfluß. Zuerst zeigen sich weiße Pünktchen, dann gleichgefärbte Randpartien, schließlich hat die ganze Masse ihre grüne Farbe verloren. Des öfteren lag alsdann der Schmelzpunkt der nicht rein weißen, sondern schwach gelblichen Krystalle sogar über dem der farblosen Modifikation — vielleicht infolge partieller Oxydation zu Azoxycumol.

Alle diese Versuche wurden in Schmelzröhrchen ausgeführt. Obwohl meine Ausdrucksweise darüber keinen Zweifel läßt, sei ausdrücklich hervorgehoben, daß gewisse »Imponderabilien« bei den beschriebenen Erscheinungen eine Rolle spielen. Eine Zeitlang wurde aus der erkaltenden, alkoholischen Lösung auch bei ganz ungestörter Krystallisation regelmäßig die weiße Form erhalten; dann wurde die grüne durch Schmelzen und Wiedererstarrenlassen hergestellt.

Das blaugrüne Nitrosopseudocumol unterscheidet sich vom weißen — abgesehen vom Schmelzpunkt — ganz auffallend durch die erheblich größere Löslichkeit; so wird es beispielsweise schon von kaltem

¹⁾ Dieser Ausdruck ist etwas willkürlich, da im vorliegenden Fall keine Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt wurden; er stützt sich lediglich auf die mit Lösungen anderer C-Nitrosokörper vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen von Piloty (diese Berichte **31**, 456 [1898]), sowie Bamberger und Rising (diese Berichte **34**, 3877 [1901]).

Gasolin (Sdp. 30—100°) äußerst leicht (mit dunkelgrüner Farbe) aufgenommen, während die weißen Krystalle sich im gleichen Mittel nur spärlich mit blaßgrüner Farbe lösen, auch wenn sie stundenlang damit geschüttelt werden; erwärmt man die letzteren aber mit nur wenig Gasolin 1—2 Minuten in einem mit Kork verschlossenen Präparatengläschen (selbstredend sehr vorsichtig), so gehen sie mit tiefgrüner Farbe vollständig in Lösung, um beim Erkalten in reichlicher Menge in farblosen Nadeln wieder auszukristallisieren. Erwärmen mit Gasolin bewirkt also ziemlich rasche Depolymerisation¹⁾.

Der Übergang der metastabilen in die stabile Form läßt sich sehr hübsch an der Gasolinlösung beobachten: nach 5—10 Minuten langem Stehen in dicht verschlossenem Kölbchen bei Zimmertemperatur ist die gesättigte, dunkelgrüne, klare Lösung in einen Brei weißer Nadelchen verwandelt; das Licht spielt dabei anscheinend keine Rolle. Läßt man die grüne Lösung auf einem Uhrglas verdunsten, so sieht man unter dem Mikroskop am Rand nur grüne Blättchen, gegen die Mitte zu ein Gemisch von grünen Blättchen und weißen Nadeln, in der Mitte fast nur letztere.

Interessant ist die beschleunigende Wirkung mechanischer und thermischer Kräfte. Drückt und verreibt man die grünen Blättchen²⁾ etwa eine halbe Minute recht energisch auf porösem Ton, so verändern sie sich äußerlich gar nicht, brauchen aber alsdann nur 2—3 Stunden, bis sie völlig weiß geworden sind; ohne diesen Anstoß dauerte es in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle 6—7 Tage, bis das nämliche Präparat durchgehends verblaßt war. Der Versuch wurde wiederholt mit gleichem Erfolg ausgeführt.

Anwärmen des Tones auf 30—35° verkürzt den Assoziationsprozeß auf ungefähr 5 Minuten.

¹⁾ Nitrosobenzol löst sich bekanntlich in Petroläther nur spärlich und daher mit nur ganz schwach grüner Farbe auf. Schüttelt man es aber (2 g) in fein gepulvertem Zustand längere Zeit (25 Stunden) mit (20 g) Gasolin (Sdp. 30° bis über 100°), so löst es sich bis auf einen ganz geringen Rest (ca. 0.2 g) mit tiefgrüner Farbe auf (Temperatur des Zimmers etwa 23°). Die Dissoziation vollzieht sich also bei Verwendung von Petroläther nur langsam. Vermutlich lösen sich auch andere (strukturell einfache) C-Nitroverbindungen leicht in diesem Medium, wofern es gelingt, sie in monomolekulare Form zu bringen.

²⁾ Es ist im Folgenden von den aus alkoholischer Lösung erhaltenen, durchgehends grünen Blättchen die Rede. Enthalten sie Partikel der weißen Modifikation, so wandeln sie sich beim Reiben oder Drücken oft schon in wenigen Augenblicken in diese um. Die im Text erwähnte mechanische Wirkung beruht vielleicht darauf, daß das verwendete Präparat (nicht erkennbare) Spuren der weißen Krystalle enthielt(?).

Erwärmt man die grünen Blättchen unzerdrückt in einem verkorkten Glühröhrchen auf 30—35°, so ist der größte Teil nach etwa einer Viertelstunde weiß; nach 2 Stunden ist die grüne Form vollständig in die weiße umgewandelt.

Bei allen diesen Operationen erhöht sich der Schmelzpunkt von 45° auf 62.5—65°.

Bringt man die Blättchen auf den Objektträger eines 35—40° warmen Mikroskops, so kann man sehr hübsch beobachten, wie jede grüne Krystalltafel unter sprungartigen Erscheinungen in ein Aggregat äußerst zahlreicher, weißer, kreuzweis durch einander gewachsener, undurchsichtiger Nadelchen zerfällt; nach etwa 20 Minuten ist die ganze Masse weiß.

Anderen, ebenfalls im starren Zustand grünen, aromatischen Nitrosokörpern, die mir gerade zur Verfügung standen, scheint die Fähigkeit zur Bildung einer zweiten, farblosen Modifikation abzugehen. Wenigstens gaben die beim Nitrosocumol benutzten Methoden beim *p*-Nitroso-phenetidin ¹), $C_6H_4(NO)(OC_2H_5)$ (das sich übrigens wie Nitroso-cumol schon in kaltem Petroläther leicht löst), beim Nitrosodimethylbenzol ²), $C_6H_2(NO)(CH_3)_2$ und beim *p*-Jod-nitrosobenzol ³), $C_6H_4(NO)J$ stets die schon bekannten, grünen Formen. Letzteres sublimiert bei schwachem Erwärmen zwischen zwei Uhrgläsern in glitzernden, ganz feinen, fast farblosen Blättchen, die jedoch, wenn man sie zusammenscharrt oder unter der Lupe betrachtet, ihre hellgrüne Farbe deutlich erkennen lassen.

Nachschrift. Nach Fertigstellung des Manuskripts erfuhr ich zufällig, daß J. C. Cain ⁴) ein grünes, unter Zersetzung schmelzendes *p*-Nitroso-acetanilid vom Schmp. 173° dargestellt hat, dessen alkoholische Lösung auf Zusatz von Wasser ein farbloses, unzersetzt schmelzendes Isomeres vom Schmp. 180—181° abscheidet. Nähere Angaben über die Beziehungen beider fehlen; Hr. Cain teilte mir privatim mit, daß »die grüne Form die stabile ist, denn die weiße färbt sich allmählich grün«. Diese Tatsache deckt sich nicht mit meinen am Nitrosocumol gemachten Beobachtungen.

¹) A. Rising, diese Berichte **37**, 43 [1904].

²) Bamberger und Rising, Ann. d. Chem. **316**, 286.

³) Bamberger, diese Berichte **28**, 249 [1895].

⁴) Journ. Chem. Soc. **93**, 683 [1908]; Chem. Zentralbl. **1908**, I, 2027. Andere Nitrosoacetanilide hat Cain nur in einer (grünen) Form erhalten, l. c. **95**, 714 [1909].

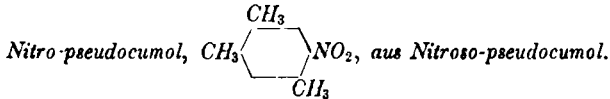
Hr. Cain hatte die Freundlichkeit, mir Proben seiner grünen und seiner farblosen Krystalle zu senden (G bzw. W). Ich fand den Schmelzpunkt des rein grünen Originalpräparats (G) bei 179.5—180.5° am Zinckeschen Thermometer (Vorbäd 162°); Aufschäumen und einige Grade vor dem Schmelzen Kuppenbildung und Sintern; schon vorher Bräunung. Der Schmelzpunkt änderte sich weder beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, noch aus kochendem Wasser. Cains »farbloses« Originalpräparat W war graugrün und schmolz (im gleichen Bad mit G erhitzt) bei 183.5—184.5°, die Mischprobe bei 179.5—180.5°. Ich krystallisierte G aus Alkohol und fällte die Mutterlauge nach Cains Vorschrift mit Wasser; der hellgraugrüne Niederschlag F schmolz im gleichen Bad und unter gleichen Erscheinungen übereinstimmend mit G, nämlich bei 179.5—180.5°. Ferner krystallisierte ich das Originalpräparat W und ebenso F aus Wasser um; beide (W₁ und F₁) erschienen in graugrünen (W₁ etwas graustichigeren) Nadelchen; F₁ schmolz bei 180.5—181.5°, W₁ im gleichen Bad bei 183.5—184.5°.

Ich konnte also (auch wenn ich die alkoholische Mutterlauge vorsichtig mit Wasser anspritzte, so daß erst nach ½—1 Minute Krystallisation eintrat) niemals eine andere als die grüne Modifikation vom Schmp. 179.5—180.5° (einmal 180.5—181.5°) erhalten; auch als ich nach einer privaten Vorschrift von Cain die grünen Nadeln mit zur Lösung unzureichenden Mengen Wasser kurze Zeit (etwa 10—12 Minuten) bis nahe zum Sieden erhitzte, krystallisierten sie aus der heiß filtrierten Lösung unverändert (Schmp. 179.5—180.5°) aus. Warum es mir nicht gelang, Cains Resultat zu reproduzieren, kann ich nicht sagen. Tatsache ist, daß Cains Originalpräparat W (aber auch nur dieses) vor und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser einige Grade höher schmolz als G.

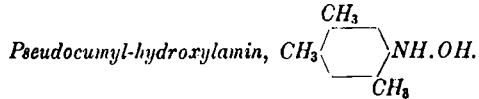
Im vorigen Jahre ist Cains *p*-Nitroso-acetanilid auf anderem Wege auch von Brand und Stohr erhalten worden; sie erwähnen nur eine Form (Schmp. 174°)¹⁾. Eine mir von Hrn. Brand gütigst übersandte Probe schmolz unter Aufschäumen genau wie die Cainsche G am Zincke-Thermometer bei 179.5—180.5; Versuche, diese in eine höher und unersetzt schmelzende, farblose Form umzuwandeln, waren auch hier erfolglos.

Die direkte Reduktion des Nitrosopseudocumols zum Pseudocumylhydroxylamin begegnet Schwierigkeiten; es empfiehlt sich daher, den Umweg über das schon bekannte Nitropseudocumol einzuschlagen, das — obzwar mit unbefriedigender Ausbeute — leicht in Cumylhydroxylamin übergeführt werden kann.

¹⁾ Diese Berichte 42, 2478 [1909]. Die Schmelzpunkts-Differenz zwischen der grünen Form von Brand-Stohr und Cain und dem von mir geprüften Präparat liegt wohl nur darin, daß ich ein Zincke-Thermometer benutzte und das Bad stark vorheizte.



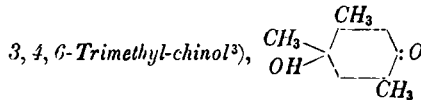
Nitrosocumol wird einige Zeit mit 43-prozentiger Salpetersäure (40° B \acute{e} und gleiches Volumen Wasser, D = 1.27) auf 60–70° -- nicht höher, da sonst stürmische Reaktion eintritt — erwärmt und das Nitrocumol durch Dampf-Destillation gereinigt. Seine Eigenschaften sind die in der Literatur¹⁾ angegebenen.



Nitrocumol (10 g) wird in ähnlicher Weise wie *p*-Nitrotoluol²⁾ reduziert. Die Ausbeute (nur 4 g der reinen Base) läßt sich ohne Zweifel erheblich verbessern. Zur Reinigung löse man in Äther und fälle teilweise mit Petroläther wieder aus.

Pseudocumyl-hydroxylamin krystallisiert in atlasglänzenden, flachen, farblosen Nadeln vom Schmp. 103.5–104.5° (Vorbild 83°) und zeigt die typischen Reaktionen der Arylhydroxylamine gegenüber Fehlings Reagens, Eisenchlorid, Diazoniumsalzen, Benzaldehyd usw.

Löslichkeit. Wasser: kalt sehr schwer, kochend viel leichter, beim Abkühlen weiße, seidglänzende Nadeln. — Alkohol: kochend leicht, kalt ziemlich schwer. — Petroläther: sehr schwer.



entsteht, wenn man Cumylhydroxylamin mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure (8 ccm konzentrierte Säure auf 100 ccm Wasser) überläßt; die schon nach kurzem Stehen ausfallenden Nebenprodukte sind rechtzeitig abzufiltrieren. Es bildet sich viel langsamer

als z. B. Toluchinol, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$. Ich begnügte mich mit der Feststellung, daß

es mit einem auf anderem Wege⁴⁾ dargestellten Präparat vom Schmp. 116–116.5° identisch ist.

¹⁾ Schaper, Ztschr. f. Chem. 1867, 12.

²⁾ Ann. d. Chem. 316, 281.

³⁾ Nomenklatur: Diese Berichte 33, 3624 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte 36, 1627, 2038 [1903].

Besonders hervorzuheben ist, daß alle im Vorhergehenden durch Kleindruck gekennzeichneten Substanzen, da sie kein besonderes Interesse darboten, nur flüchtig bearbeitet worden sind.

Den HHrn. Dr. Baudisch und besonders Dr. Blangey spreche ich für ihre Unterstützung wärmsten Dank aus.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium d. Eidgenöss. Polytechnikums.

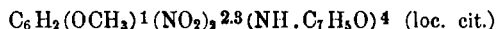
288. Frédéric Reverdin: Über ein Trinitro-*p*-anisidin.

(Eingegangen am 6. Juni 1910.)

Das Trinitro-*p*-anisidin wurde zum ersten Mal in einer Arbeit erwähnt, die gemeinsam mit A. de Luc ausgeführt wurde und von der Nitrierung einiger *p*-Aminophenol-Derivate¹⁾ handelt. Die Untersuchung der sehr interessanten Verbindungen, die es liefert, ist noch nicht beendet und wird der Gegenstand einer späteren Publikation sein. In dieser Abhandlung werde ich mich darauf beschränken, die Darstellung des Trinitro-*p*-anisidins zu beschreiben und, um es besser zu charakterisieren, seine Eigenschaften und diejenigen einiger Derivate angeben.

Die in Frage stehende Base wurde durch schwefelsaure Verseifung eines Derivats erhalten, das sich in kleiner Menge bei der Nitrierung des Monobenzoyl-*p*-anisidins in Essigsäureanhydrid mit $\text{HNO}_3, D = 1.52$, bildete. Die Ausbeute war aber sehr klein, und die Analyse des Produkts ließ zu wünschen übrig. Wir haben es seitdem unter besseren Bedingungen hergestellt, und eine neue Analyse hat unsere Vermutung darüber bestätigt.

Darstellung (unter Mitarbeiterschaft von A. de Luc). Nitriert man Benzoyl-*p*-anisidin mit $\text{HNO}_3, D = 1.4$, unter Erhitzen im Wasserbad bei 70–80°, so erhält man ein Dinitroderivat vom Schmp. 185°, das der Formel



entspricht. Diese Verbindung liefert durch nachfolgende Nitrierung die Substanz, welche durch schwefelsaure Verseifung das Trinitro-*p*-anisidin ergibt, das der Gegenstand dieser vorläufigen Untersuchung war.

Man brachte 5 g obenstehender Verbindung in Lösung, indem man sie nach und nach in 50 ccm $\text{HNO}_3, D = 1.52$, bei 5–10° eintrug; dann wurde im Wasserbad bis gegen 60° erhitzt und diese Temperatur während ungefähr 5 Minuten beibehalten.

¹⁾ Diese Berichte 42, 1528 [1909].