

$C_{27}H_{23}N_3J + CH_3.OH.$  Ber. C 58.2, H 5.7, N 5.9, J 26.8,  $CH_3.OH$  6.7.  
Gef. » 58.5, » 5.6, » 5.5, » 26.0, » 6.9.

Die analoge Zusammensetzung zeigt der gelbe Farbstoff aus Chinolin-jodmethylat, der durch Krystallisation aus Methylalkohol in kleinen Nadelchen erhalten wurde. Er schmilzt über 300°. Die Substanz wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

0.1381 g Sbst.: 0.2938 g  $CO_2$ , 0.0560 g  $H_2O$ . — 0.1436 g Sbst.: 8.9 ccm N (12°, 713 mm).

$C_{20}H_{19}N_3J.$  Ber. C 58.0, H 4.6, N 6.8.  
Gef. » 58.0, » 4.5, » 6.9.

Durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat erhält man das in Wasser und Alkohol erheblich löslichere Nitrat, das ebenfalls in orangegelben Nadeln krystallisiert, sich aber scheinbar beim Trocknen bei 120° teilweise zersetzt.

0.1037 g Sbst.: 0.2571 g  $CO_2$ , 0.0407 g  $H_2O$ . — 0.1340 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 710 mm).

$C_{20}H_{19}N_3O_3.$  Ber. C 68.7, H 5.5, N 12.0.  
Gef. » 67.6, » 4.4, » 11.6.

Die Xantho-apocyanine besitzen keine basischen Eigenschaften mehr; sie können durch Zusatz von Mineralsäuren aus den Lösungen abgeschieden werden. Durch Alkalien werden beinahe farblose Basen niedergeschlagen, die außerordentlich veränderlich sind, keinen genauen Schmelzpunkt besitzen und für die eine prachtvolle blaue Fluorescenz beim Lösen in Alkohol oder konzentrierter Schwefelsäure charakteristisch zu sein scheint.

Genf, Februar 1911. Universitätslaboratorium.

### 90. K. O. R. Daniel und M. Nierenstein: Über die Verwendung von Carbalkyloxy-Derivaten für die quantitative Bestimmung von Hydroxylen.

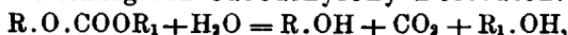
(Eingegangen am 20. Februar 1911.)

Emil Fischer und K. Freudenberg<sup>1)</sup> haben mit ihren Untersuchungen über den Aufbau von Depsiden — gerbstoffartige Verbindungen — den Beweis erbracht, daß die Carbalkyloxylierung dieser Verbindungen Verschiebungen im Moleküle nicht befürchten läßt. Ähnliche gute Erfahrungen hat auch der eine<sup>2)</sup> von uns bei der Isolierung der Digallussäure und der Ellagen-gerbsäure gemacht. Wir haben

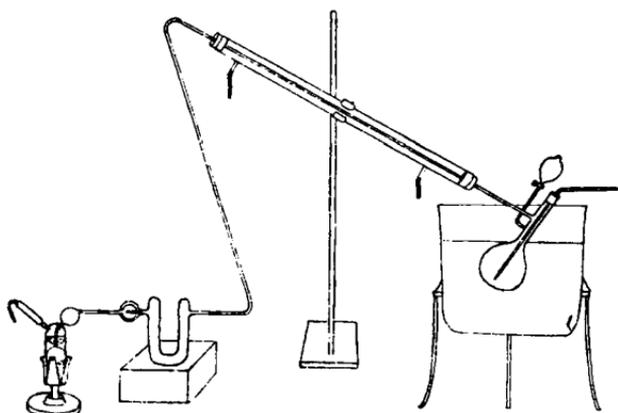
<sup>1)</sup> A. 372, 32 [1910].

<sup>2)</sup> Nierenstein, B. 43, 628, 1269 [1910].

es daher versucht, besonders in Anbetracht ihrer weiteren Verwendung auf dem Gebiete der Gerbstoffchemie, eine Methode auszuarbeiten, die auf der Verseifung von Carbalkyloxy-Derivaten:



beruht, und die so den Vorteil bietet, daß Verschiebungen und Aufspaltungen des Moleküls, wie sie bei der Darstellung anderer Gerbstoffderivate<sup>1)</sup> vorkommen, dem Anschein nach nicht befürchten läßt. Das Prinzip dieser Methode beruht auf dem Wägen der, bei der Verseifung entwickelten Kohlensäure, und die Hydroxylbestimmung wird im nebenstehenden Apparat, dessen Anordnung aus der Zeichnung



leicht zu entnehmen ist, ausgeführt. Wie eine Reihe von Versuchen ergeben hat, eignet sich eine 50-prozentige Pyridin-Lösung für die Verseifung der Derivate am besten, und man beschickt daher das U-Rohr (vergl. Zeichnung) mit einem Gemisch von 2 Tln. Calciumchlorid und 1 Tl. Oxalsäure, so daß eventl. übergelende Pyridindämpfe (was selten der Fall ist) zurückgehalten werden können.

Für die Bestimmung löst man 0.3—0.5 g der Substanz in 20—30 ccm Alkohol und bringt das Ölbad unter Einleiten von kohlensäurefreier Luft auf 115—120°. Hierauf läßt man unter Vorwärmen des Tropftrichters mit der Hand in drei Portionen 50 ccm der Pyridinlösung hinzufließen und setzt das Erwärmen (120° ist die Maximaltemperatur!) und Einleiten von Luft während  $\frac{3}{4}$ —1 Std. fort. Im ganzen dauert die Bestimmung 1 $\frac{1}{2}$ —2 Stunden.

#### Beleganalysen.

1. Carbäthoxy-*m*-oxybenzoesäure,  $C_7H_5O.COO.C_6H_4.COOH$ .  
Ber.  $CO_2$  20.95. Gef.  $CO_2$  20.18, 20.83, 20.86.
2. Carbäthoxy-*p*-oxybenzoesäure,  $C_7H_5O.COO.C_6H_4.COOH$ .  
Ber.  $CO_2$  20.95. Gef.  $CO_2$  22.57, 22.53, 22.67, 22.53.

<sup>1)</sup> Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe, S. 34 [Stuttgart 1910].

3. Dicarbäthoxy-protocatechusäure,  $(C_2H_5O.COO)_2C_6H_3.COOH$ .  
Ber.  $CO_2$  29.53. Gef.  $CO_2$  30.19, 30.13, 30.04.
4. Dicarbäthoxy- $\beta$ -resorcylysäure,  $(C_2H_5O.COO)_2C_6H_3.COOH$ .  
Ber.  $CO_2$  29.53. Gef.  $CO_2$  29.72, 29.64.
5. Tricarbäthoxy-gallussäure,  $(C_2H_5O.COO)_3C_6H_2.COOH$ .  
Ber.  $CO_2$  34.19. Gef.  $CO_2$  33.92, 34.11, 33.81, 34.02.
6. Dicarbomethoxy-resorcin,  $(CH_3O.COO)_2C_6H_4$ .  
Ber.  $CO_2$  38.93. Gef.  $CO_2$  39.01, 38.95.
7. Tricarbomethoxy-phloroglucin,  $(CH_3O.COO)_3C_6H_3$ .  
Ber.  $CO_2$  44.00. Gef.  $CO_2$  43.27, 43.58, 43.82, 43.96.
8. Carbomethoxy-*p*-oxybenzoyl-*p*-oxybenzoesäure,  
 $CH_3O.COO.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.COOH$ .  
Ber.  $CO_2$  13.92. Gef.  $CO_2$  14.72, 14.41, 14.26, 14.19, 14.11.
9. Dicarbomethoxy-protocatechuyll-*p*-oxybenzoesäure,  
 $(CH_3O.COO)_2C_6H_3.CO.O.C_6H_4.COOH$ .  
Ber.  $CO_2$  22.56. Gef.  $CO_2$  22.21, 22.12.
10. Tricarbäthoxy-galloyl-*p*-oxybenzoesäure,  
 $(C_2H_5O.COO)_3C_6H_2.CO.O.C_6H_4.COOH$ .  
Ber.  $CO_2$  26.08. Gef.  $CO_2$  26.14, 26.01, 25.92, 26.17.
11. Carbäthoxy-*p*-nitrophenol,  $C_2H_5O.COO.C_6H_4.NO_2$ .  
Ber.  $CO_2$  21.40. Gef.  $CO_2$  20.85.
12. Carbäthoxy-*m*-nitro-*p*-oxy-benzoesäure,  
 $C_2H_5O.COO.C_6H_3(NO_2).COOH$ .  
Ber.  $CO_2$  18.10. Gef.  $CO_2$  18.38.

## Nachtrag.

Fast alle hier erwähnten Verbindungen sind von Emil Fischer<sup>1)</sup> beschrieben worden. Bei der Darstellung folgender Derivate haben wir uns streng an die Emil Fischersche Methode gehalten, so daß wir sie nur anführen.

1. Carbäthoxy-*m*-oxybenzoesäure krystallisiert aus Aceton und Wasser in Nadeln. Schmp. 98°.

$C_{10}H_{10}O_5$ . Ber. C 52.17, H 4.34.

Gef. » 52.04, » 4.19.

2. Carbäthoxy-*p*-nitrophenol krystallisiert aus Alkohol in Nadeln. Schmp. 67—68°.

$C_9H_9O_5N$ . Ber. N 6.63. Gef. N 6.41.

<sup>1)</sup> B. 41, 2875 [1908]; 42, 215, 1015 [1909] und A. 372, 32 [1910].

3. Carbäthoxy-*m*-nitro-*p*-oxybenzoesäure krystallisiert aus Benzol in schwach gelblich gefärbten Würfeln. Schmp. 176—177°.

$C_{10}H_9O_7N$ . Ber. C 47.05, H 3.09.

Gef. » 47.27, » 4.11.

Biochemisches Universitätslaboratorium, Bristol.

**91. A. F. Holleman, J. C. Hartogs und T. van der Linden: Quantitative Untersuchungen über die Nitrierung des Anilins.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam.]

(Eingegangen am 23. Februar 1911.)

So weit es sich aus der chemischen Literatur<sup>1)</sup> beurteilen läßt, weicht die Nitrierung des Anilins und seiner Acylderivate erheblich von den Nitrierungen ab, deren Produkte bisher quantitativ untersucht worden sind. Während im allgemeinen bei diesem Prozeß beobachtet wurde, daß durch Abänderung der Versuchsbedingungen nur relativ geringe Änderungen in dem Verhältnis eintreten, in welchem die Isomeren gleichzeitig entstehen<sup>2)</sup>, ist beim Anilin eine sehr starke Abänderung in diesem Verhältnis möglich. So wird z. B. angegeben, daß man es bei der Nitrierung von Acetanilid ganz in der Hand hat, entweder fast ausschließlich *ortho*- oder *para*-Nitracetanilid zu erhalten. Es war deshalb von besonderem Interesse, die Nitrierung des Anilins und einiger seiner Derivate einem systematischen Studium zu unterwerfen und quantitativ die relativen Mengen der Nitrierungsprodukte zu bestimmen, welche unter genau definierten Versuchsbedingungen entstehen. Hierfür war es notwendig, eine Methode zu besitzen, ein Gemenge der drei Nitraniline quantitativ zu analysieren.

Methode zur quantitativen Analyse eines Gemenges der drei Nitraniline.

Hierzu erwies sich die thermische Analyse sehr geeignet. Indem ich für die ausführlichere Beschreibung von zwei brauchbaren Methoden (welche von meinen Schülern Valetton und van der Linden ausgearbeitet sind) auf mein eben zitiertes Werk S. 499 ff. verweise, will ich hier nur ganz kurz angeben, wie sich dieselben für den hier

<sup>1)</sup> Siehe Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, Leipzig 1910, S. 138 ff.

<sup>2)</sup> Cf. meine Abhandlungen im Recueil Bd. 19 bis Bd. 29 und das eben zitierte Werk.