

Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung unter Druck gefällt und durch Rösten in MoO_3 übergeführt. Gef. Pd 0.009 g, MoO_3 0.2445 g statt 0.2446 g.

II. Der Versuch wurde genau wie der vorhergehende ausgeführt und dauerte wieder $3\frac{1}{2}$ Tage. Es wurden 36.9 ccm H (0° , 760 mm) verbraucht (Theorie 37.77 ccm). Der gesamte Inhalt des Schüttelgefäßes wurde unter Luftabschluß eingeeengt und ohne Anwendung von Wärme in vacuo getrocknet. Das Gewicht des Rückstandes betrug 0.284 g und nach Abzug von 0.0178 g koll. Pd 0.2662 g. Sein Gewicht liegt also zwischen dem des Tetrahydroxyds und des Halbhydrats, aber näher dem ersteren.

III. Um das Reduktionsprodukt als Hydrosol zu erhalten, wurde bei diesem Versuche zur wäßrigen Lösung von 0.2 g Ammoniummolybdat und 0.0178 g koll. Pd noch 0.3 g protalbinsaures Natrium gegeben. Volumen der Lösung = 40 ccm. Der Versuch dauerte 3 Tage, nach welchen 24.6 ccm H (0° , 760 mm) statt der theoretisch geforderten 25.2 ccm verbraucht worden waren. Die im reflektierten Licht undurchsichtig schwarze, im durchfallenden Licht in dünner Schicht rötlichbraune kolloidale Lösung war vollständig frei von Sediment. Sie wurde im Wasserstoffstrom eingeeengt und bei gelinder Wärme in vacuo getrocknet. Der Rückstand bildete spröde Lamellen, die sich in Wasser vollständig kolloidal lösten, wog 0.469 g und nach Abzug des kolloidalen Palladiums und des protalbinsauren Natriums 0.1512 g, während sich für MoO_3 0.1449 g, für $\text{MoO}(\text{OH})_2$ 0.1654 g und für $\text{Mo}(\text{OH})_4$ 0.1857 g berechnen. Es hatte also wieder eine weitgehende Dehydratation stattgefunden.

Im Anschlusse an diese Versuche wurden auch Kobalthydroxydul, Bleihydroxyd und Ammoniumwolframat mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff zu reduzieren versucht, jedoch ohne Resultat. Die Substanzen blieben unverändert.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

211. Frédéric Reverdin: Nitrirung der Acylderivate des *m*-Amino-phenols. (Berichtigung.)

(Eingegangen am 24. Juni 1914.)

In einer kürzlich gemeinsam mit K. Widmer unter diesem Titel veröffentlichten Abhandlung¹⁾, haben wir erwähnt, daß es uns Schwierigkeiten bereitete, nach der Nitrirungsmethode von Meldola²⁾ das Nitro-6-acetyl-*m*-aminophenol zu isolieren, das nach Angaben des Autors zugleich mit dem isomeren Nitro-4-Derivat entsteht.

¹⁾ B. 46, 4066 [1913]. ²⁾ Soc. 89, 925.

Nach dem Erscheinen unserer Mitteilung hat Meldola die Güte gehabt, mir von den Einzelheiten seiner Arbeitsmethode Kenntnis zu geben, und ich habe daraufhin seine Angaben in vollem Umfange bestätigen können. Die Schwierigkeiten rührten offenbar davon her, daß wir beim letzten Eingießen des Reaktionsproduktes in Eiswasser eine zu große Flüssigkeitsmenge anwandten, so daß sich das Nitro-6-acetyl-*m*-aminophenol nur sehr unvollständig abscheiden konnte¹⁾.

Ich gebe im Folgenden nach den Angaben von Meldola die genauen Bedingungen wieder:

»20 g Diacetyl-*m*-aminophenol werden nach und nach in 40 ccm durch »Eis gekühlte Salpetersäure ($D = 1.42$) eingetragen, die beständig umgerührt »wird. Die Substanz löst sich rasch auf und sobald alles eingetragen und »gelöst ist, werden 20 ccm rauchende Salpetersäure ($D = 1.5$) zugegeben und »das Produkt während $3 \frac{1}{2}$ Stunden unter Eiskühlung stehen gelassen. Man »gießt nun das Reaktionsprodukt allmählich auf Eis. Es scheidet sich eine »gelbe Substanz aus, die nach einer halben Stunde abfiltriert werden soll. »Dieses Produkt ist das Nitro-4-acetyl-*m*-aminophenol und schmilzt »gereinigt bei $262-263^{\circ}$. Das Filtrat wird auf 500 ccm mit eisgekühltem »Wasser verdünnt (diese Menge wird in der ersten Veröffentlichung von Mel- »dola nicht angegeben) und über Nacht, mit Eis gekühlt, stehen gelassen. »Unter diesen Bedingungen scheidet sich ein dichter krystallinischer Nieder- »schlag aus, das Nitro-6-acetyl-*m*-aminophenol, das nach vollzogener »Reinigung bei $220-221^{\circ}$ schmilzt«.

Ferner habe ich konstatiert, daß die von mir und K. Widmer angegebene Methode zur Herstellung des Nitro-6-diacetyl-*m*-aminophenols ebenfalls die beiden Isomeren (teils diacetyliertes, teils partiell verseiftes Derivat) gibt, und daß unser beschriebenes Produkt vom Schmp. 113° noch verunreinigt war, ebenso wie das partiell verseifte Derivat vom Schmp. 200° . Das Nitro-6-diacetyl-*m*-aminophenol, das von uns zuerst beschrieben worden ist, schmilzt bei 149° (und nicht bei 113° wie angegeben) und das partiell verseifte Produkt, das Nitro-6-acetyl-*m*-aminophenol bei $220-221^{\circ}$ im Einklang mit der Angabe von Meldola (und nicht bei 200° R. und W.).

Die Wiederholung des in unserer früheren Mitteilung veröffentlichten Nitrierungsversuches hat noch ergeben, daß auch bei tieferer Temperatur (-7°) die beiden Isomeren sich bilden. Das Nitro-6-diacetyl-*m*-aminophenol läßt sich leicht aus dem Reaktionsprodukt isolieren, da es in Sodalösung unlöslich ist, während das partiell verseifte Isomere sich darin löst. Das diacetylierte Nitro-6-Derivat krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in schönen weißen Nadeln.

¹⁾ Siehe noch Soc. 105, 977 (Fußnote).

0.1207 g Subst.: 12.55 ccm N (23°, 759 mm).

$C_{10}H_{10}O_5N_2$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.65.

Mein Mitarbeiter A. de Luc, welcher unabhängig ebenfalls diese Revision ausgeführt hat, ist zu genau dem gleichen Resultat gelangt.

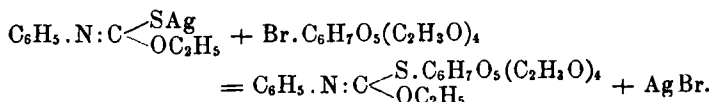
Genf, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

312. Wilhelm Schneider und Douglas Clibben:
Untersuchungen über Senfölglykoside. IV. Phenyl-thio-
urethan-*d*-glykosid.

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 29. Juni 1914.)

Wie die Silbersalze von andren Thiourethanen¹⁾ reagiert auch das von Liebermann aufgefundene²⁾ Phenyl-thiourethan-Silber mit Aceto-bromglucose unter Bildung eines Tetraacetyl-thiourethan-glykosids entsprechend der Gleichung:



Bei der Verseifung der Acetylgruppen mit Barytlauge zerfällt aber das daraus primär entstehende Phenyl-thiourethan-*d*-glykosid unter der Einwirkung des wäßrigen Alkalis ähnlich den bisher beschriebenen Thiourethan-glykosiden in Phenyl-urethan und Zersetzungsprodukte der Thioglucose.

Führt man jedoch die Verseifung mittels alkoholischen Ammoniaks durch, so erhält man ein sirupöses Reaktionsprodukt, das neben Acetamid, wie sich einwandfrei nachweisen ließ, nur völlig unzersetztes Phenyl-thiourethan-*d*-glykosid enthält. Trotz vieler Bemühungen ist es uns bis jetzt noch nicht gelungen, das Glykosid in krystallisiertem Zustande zu gewinnen, obwohl es eine bei vollkommenem Abschluß von Wasser ganz beständige Verbindung ist.

Besonderes Interesse bietet die Zersetzung, welche das Phenyl-thiourethan-*d*-glykosid unter dem Einfluß von Wasser und Säuren erleidet. Es nimmt in dieser Beziehung ebenso wie hinsichtlich seiner Beständigkeit eine Mittelstellung ein zwischen den bisher synthetisierten Thiourethan-glykosiden einer-

¹⁾ Vergl. W. Schneider, D. Clibbens, G. Hüllweck und W. Steibelt, B. 47, 1258 [1914].

²⁾ A. 207, 142 [1881].