

Alkohol, Ligroin. Sie sind das Nitrosamin der *p*-Monoäthylamino-benzoesäure.

Außer diesen beiden Verbindungen wurden noch folgende Verbindungen aus den Mutterlaugen isoliert: *m*-Nitro-*p*-diäthylamino-benzoesäure, Schmp. 117°, *m*-Nitro-*p*-monoäthylamino-benzoesäure, Schmp. 239–240° und *p*-Nitro-*N*-diäthylanilin.

Zürich, Analyt.-Chem. Laborat. der Eidg. Techn. Hochschule.

III. Oskar Baudisch: Die Darstellung von *o*-Nitroso-phenol als Vorlesungsversuch. (III. Mitteilung über *o*-Nitroso-phenol)¹⁾.

(Eingegangen am 20. März 1918.)

Die Eigentümlichkeiten einer Innerkomplexsalz-bildenden Gruppe Schwermetallen gegenüber, läßt sich am Beispiel des *o*-Nitroso-phenols im Vergleich zu *o*-Nitro-phenol anschaulich demonstrieren. Während *o*-Nitrophenol mit Schwermetallsalzen nicht reagiert, gibt *o*-Nitroso-phenol damit außerordentlich intensiv gefärbte innerkomplexe Metallsalze. Für die Demonstration eignet sich besonders das Kupfersalz, welches beim Schütteln einer petrolätherischen *o*-Nitroso-phenol-Lösung mit wäßrigen oder acetonischen Kupfersalzlösungen entsteht und sich durch die leuchtend rote Farbe auszeichnet. Diese Rotfärbung tritt sogar dann noch deutlich sichtbar auf, wenn die empfindliche Ferrocyankalium-Probe auf Kupfer-Ionen versagt.

Auf den im Folgenden beschriebenen Wege gelingt es, das bisher nur schwer zugängliche *o*-Nitroso-phenol im Laufe von wenigen Minuten herzustellen. Die petrolätherischen Lösungen der Verbindung sind lange haltbar und können gut zum Nachweis von Spuren Kupfer verwendet werden.

Beispiel: Ein paar Kryställchen *o*-Nitro-phenol werden in einem Reagensglas in wenigen Tropfen heißem Eisessig gelöst und hierauf die am Wasserhahn gekühlte Lösung mit wenig Wasser verdünnt. Man überschichtet mit Petroläther und fügt unter kräftigem Schütteln ein paar Stäubchen Zinkstaub hinzu. Der Petroläther färbt sich smaragdgrün, die vorher fast farblose wäßrige Schicht rötlich. Gießt man die grüne Petrolätherschicht zu sehr wenig verdünnter, wäßriger Kupfersulfatlösung und schüttelt durch, so wird unter Entfärbung des Petroläthers die Kupferlösung vom gebildeten *o*-Nitroso-phenol-kupfer tiefrot gefärbt. Die wäßrige, rötlich gefärbte Schicht enthält

¹⁾ II. Mitteilung: B. 48, 1660 [1915].

geringe Mengen *o*-Nitroso-phenol-Zink, welches ebenfalls rot gefärbt ist. An Stelle von Eisessig kann man auch andere organische Säuren, so z. B. Ameisensäure oder Milchsäure, verwenden.

Während *o*-Nitro-phenol unter gewöhnlichen Umständen glatt zu *o*-Amino-phenol reduziert wird, gelingt es hier, durch Maskierung der Phenol-Gruppe mit organischen Säuren ($-\text{OH} \dots \text{HX}$) und Entziehung des vorübergehend gebildeten *o*-Nitroso-phenols mit Petroläther, diese labile Zwischenstufe zu fassen. Die direkte Reduktion von organischen Nitroverbindungen zu faßbaren Nitrosoverbindungen ($\text{R}.\text{NO}_2 \rightarrow \text{R}.\text{NO}$) ist eine äußerst seltene Erscheinung, da die Reduktion fast immer zur Hydroxylamin-Stufe fortschreitet.

112. Alfred Schaarschmidt, E. Georgeacopol und Johann Herzenberg: Die Isovaleriansäure und ihr abweichendes Verhalten bei der Perkinschen Synthese.

[Aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 26. März 1918.)

Bekanntlich reagiert bei der Perkinschen Synthese der Aldehyd mit der CH_2 -Gruppe des Säurerestes, die der Carboxylgruppe benachbart ist, unter Austritt von Wasser und Entstehung einer ungesättigten Carbonsäure. Ist an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom nur noch ein Wasserstoffatom vorhanden, so bleibt entweder die Reaktion bei der Bildung des Zwischenproduktes, d. h. der entsprechenden α -Oxy-carbonsäure, stehen, oder es tritt Abspaltung von Wasser ein als Folge der Abspaltung von Kohlensäure, unter Bildung entsprechender Kohlenwasserstoffe. Die Leichtigkeit, mit der in solchen Fällen die Abspaltung von Kohlensäure stattfindet und damit die Bildung der Doppelbindung, scheint von Fall zu Fall je nach dem angewanten Aldehyd verschieden zu sein. So hat beispielsweise Baeyer¹⁾ bei der Umsetzung von Furfurol mit Isobuttersäure schon bei 70° Abspaltung von Kohlensäure beobachtet, während Fittig²⁾ bei der gleichen Kondensation mit Benzaldehyd bei 100° die entsprechende Oxysäure, d. h. Oxy-pivalinsäure, als Hauptprodukt erhielt.

¹⁾ Baeyer, B. 10, 1364 [1877].

²⁾ Fittig, A. 227, 61* [1885].