

sich an jenem Stickstoffatom befindet, welches in para-Stellung zum Acetamidrest steht.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3\text{CO})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{H}$.

Procente: C 54.545, H 4.545, N 31.82.

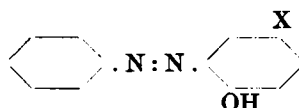
Gef. » » 54.51, » 4.78, » 31.87.

Erhitzt man eine concentrirt salzsaure Lösung des Acetylamidobenzolazimids zum Sieden, so spaltet sich die Acetylgruppe ab, und man erhält das entsprechende Amidobenzolazimid.

177. K. Auwers und H. Röhrig: Ueber einige neue Oxyazokörper und Triphendioxazinderivate.

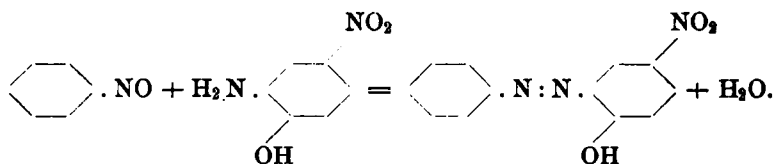
(Eingegangen am 28. April.)

Für kryoskopische Untersuchungen, die an anderem Ort ¹⁾ mitgetheilt worden sind, war es wünschenswerth einige Orthooxyazokörper darzustellen, die in Parastellung zum Hydroxyl einen stark negativen Substituenten, wie NO_2 , CN , CO_2R , CHO , enthielten, also dem Schema



entsprachen. Durch directe Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die betreffenden Phenole lassen sich die gewünschten Verbindungen entweder gar nicht, oder nur schwer gewinnen, denn es ist schon früher von verschiedenen Seiten vergeblich versucht worden, z. B. in das *p*-Nitrophenol oder in die *p*-Oxybenzoesäure den Diazobenzolrest einzuführen. Ebenso wenig Erfolg hatten analoge Versuche, die wir mit einer Reihe ähnlicher Verbindungen angestellt haben.

Dagegen führte Condensation von Nitrosobenzol mit passenden *o*-Amidophenolen zum Ziele, eine Methode, die bereits von Bamberger ²⁾ und Mills ³⁾ zur Darstellung zahlreicher Azokörper benutzt worden ist. Beispielsweise erhält man das Benzolazo-*p*-nitrophenol nach folgendem Schema:

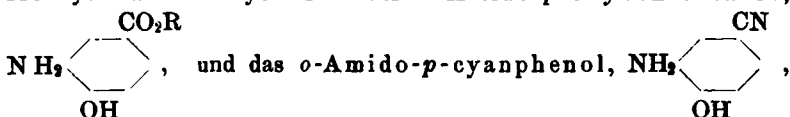


¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 337.

²⁾ Diese Berichte 29, 102.

³⁾ Chem. Soc. 1895, I, 925.

Wir haben in dieser Weise *o*-Amido-*p*-nitrophenol, den Methyl- und Aethyl-Ester der *m*-Amido-*p*-oxybenzoëssäure,



mit Nitrosobenzol behandelt. Bei allen Versuchen wurden äquimolekulare Mengen der reagirenden Stoffe für sich in möglichst wenig Eisessig bei mittlerer Temperatur aufgelöst, und die Lösungen dann zusammengegossen. Die Mischungen färbten sich regelmässig dunkel, und nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung von Krystallen, meist langen, röthlichen Nadeln und kleinen Blättchen. Man liess je nach den angewandten Mengen $\frac{1}{2}$ – 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die Krystallausscheidung nicht mehr zunahm und filtrirte dann ab. Aus den Mutterlaugen konnten durch freiwilliges Verdunsten oder vorsichtigen Zusatz von Wasser noch weitere krystallinische Fällungen erhalten werden.

In allen Fällen bestanden die so gewonnenen Producte aus Gemischen zweier Körper, die durch ihre ungleiche Löslichkeit in Eisessig leicht von einander getrennt werden konnten. Man digerirte zu diesem Zweck die Reactionsproducte bei etwa 50° mit Eisessig, bis nichts mehr in Lösung ging, filtrirte vom Ungelösten ab und kochte den Rückstand mehrfach mit Eisessig aus. Aus den essigsäuren Filtraten fielen auf Zusatz von Wasser die Oxyazokörper aus, die durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Essigsäure leicht vollkommen rein erhalten werden konnten.

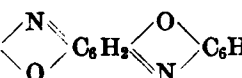
Die rückständigen Producte waren in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, ertheilten ihnen aber eine intensiv gelbgrüne Fluorescenz; nur von siedendem Nitrobenzol, Anilin, Phenol und ähnlichen Mitteln wurden sie reichlicher aufgenommen. Soweit die Mengen es gestatteten, wurden diese Körper aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt. Sie bildeten rothe oder rothbraune Blättchen, die Kupferglanz besaßen und erst über 300° schmolzen. Besonders charakteristisch für diese Verbindungen war die Eigenschaft, durch Säuren intensiv blau oder blauviolet, gefärbt zu werden. Am schönsten traten die Färbungen beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure hervor.

Diese Eigenschaften, sowie die Entstehungsweise der Substanzen machten es sehr wahrscheinlich, dass in ihnen Derivate des zuerst von G. Fischer und P. Seidel¹⁾ untersuchten, später auch von O. Fischer mit Hepp²⁾ und Jonas³⁾ dargestellten Triphen-

¹⁾ Diese Berichte 23, 182.

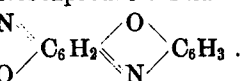
²⁾ Diese Berichte 23, 2788.

³⁾ Diese Berichte 27, 2785

dioxazins, C_6H_4  C_6H_5 , vorlägen. Die Analysen

der Verbindungen bestätigten diese Auffassung; überdies wurde von Hrn. M. Krause in analoger Weise aus *o*-Amidophenol und Nitrosobenzol in guter Ausbeute ein Farbstoff gewonnen, der sich in jeder Beziehung als identisch mit dem Triphendioxazin erwies. (Proc. N ber. 9.88, gef. 9.69).

Nitrosobenzol condensirt sich also unter den angegebenen Bedingungen nicht nur mit den *o*-Amidophenolen, sondern wirkt gleichzeitig oxydirend und giebt so Veranlassung zur Bildung der Triphendioxazinderivate. Aus *p*-Amidophenol und Nitrosobenzol wurde unter den gleichen Bedingungen, wie zu erwarten war, kein analoger Farbstoff gewonnen.

Die erwähnten Nebenproducte sind mithin nach dem allgemeinen Schema X. C_6H_3  C_6H_3 . X zusammengesetzt, wo X,

NO_2 , CO_2R oder CN bedeutet. Ihre Bildung ist deshalb bemerkenswerth, weil sie eine grosse Neigung für die Entstehung des Triphendioxazinringes beweist, denn damit sich dieser Ring bilden kann, muss in den einzelnen Fällen eine Nitro-, Carboxalkyl- oder Cyan-Gruppe aus einem Theil der Amidophenolmoleküle abgespalten werden.

Das Mengenverhältniss, in dem sich bei der Reaction zwischen *o*-Amidophenolen und Nitrosobenzol Oxyazokörper und Triphendioxazine bilden, wechselt mit den angewandten Phenolen und den Versuchsbedingungen. Bei Verarbeitung der Ester der *m*-Amido-*p*-oxybenzoësäure wurden durchschnittlich mindestens 50 pCt. der Theorie an rohem, und gut 40 pCt. an reinem Azokörper gewonnen, während die Ausbeute an Triphendioxazindicarbonsäureester etwa 25 pCt. der Theorie betrug. Daneben bildeten sich übrigens noch andere nicht näher untersuchte Substanzen.

p-Nitro- und *p*-Cyan-*o*-Amidophenol lieferten schlechtere Ausbeuten; im letzteren Falle konnte der Azokörper überhaupt nicht rein erhalten werden, da grosse Mengen schmutzig-grün gefärbter, amorpher Nebenproducte entstanden waren. Indessen werden sich voraussichtlich auch in diesen Fällen durch Abänderung der Versuchsbedingungen bessere Resultate erzielen lassen.

Bemerkt sei noch, dass die Rohproducte der Reaction zur Trennung von Azokörper und Triphendioxazin nicht sofort mit Eisessig gekocht, sondern nur mässig erwärmt werden dürfen. Mehrfach trat nämlich, wenn die Temperatur des Gemisches zu hoch stieg, eine stürmische

Reaction ein, bei der ursprünglich vorhandener Azokörper verschwand und an seine Stelle Triphendioxazin und amorphe Zersetzungsproducte traten.

Zur Darstellung der Benzolazo-*p*-oxybenzoësäureester ging man von dem Aethyl- und Methyl-Ester der *p*-Oxybenzoësäure aus, die durch einstündige Digestion mit verdünnter Salpetersäure (1:6) auf dem Wasserbade zunächst in ihre Mononitroderivate übergeführt wurden. Der Aethylester zeigte den von Thieme¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt 69°; der noch nicht bekannte

m-Nitro-*p*-oxybenzoësäuremethylester, schmolz bei 75—76°. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich mit Ausnahme von Ligroïn, von dem sie auch in der Hitze nur schwer aufgenommen wird. Aus verdünntem Alkohol oder Ligroïn krystallisirt der Körper in glänzenden, gelben Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_8H_9NO_5$.

Procente: N 7.03.
Gef. » » 7.22.

Beim Verseifen mit Alkali lieferte der Körper die bekannte *m*-Nitro-*p*-oxybenzoësäure vom Schmelzpunkt 185°.

Zur Reduction der beiden Nitroester erwies sich am geeignetsten Aluminiumamalgam, das nach H. Wislicenus²⁾ aus Aluminiumgries mit alkoholischer Sublimatlösung dargestellt worden war. Lösungen von 1 Theil Ester in 10 Theilen gewöhnlichem Alkohol und 3 Theilen Wasser wurden mit $\frac{1}{2}$ Theil Aluminiumamalgam versetzt und, nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber war, so lange auf dem Wasserbade digerirt, bis eine Probe der Flüssigkeit nach dem Eindunsten einen Rückstand hinterliess, der in stark verdünnter Salzsäure ganz oder fast ganz löslich war. Man filtrirte darauf vom ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyd ab, kochte den Schlamm mehrfach mit Alkohol aus und dampfte die vereinigten Auszüge so weit ein, bis der Rückstand beim Erkalten vollkommen erstarrte. Die Rohproducte, gelblich-weiße, verfilzte Krystallmassen wurden mit stark verdünnter Salzsäure verrieben, wobei fast alles in Lösung ging. Aus dem Filtrat wurden die Amidoester durch Ammoniumcarbonat in krystallinischer Form gefällt und waren nach einmaligem Umkrystallisiren für die weitere Verarbeitung genügend rein.

m-Amido-*p*-oxybenzoësäureäthylester krystallisirt am besten aus heissem Benzol, aus dem er langsam in concentrisch verwachsenen, feinen Nadeln und Blättchen vom Schmelz-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 43, 453.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 54, 55.

punkt 100—101° heraustritt. Er ist leicht löslich in Alkohol, mässig in Aether, schwer in kaltem Chloroform, Benzol, Eisessig und heissem Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_3$.

Procente: N 7.73,
Gef. « « 7.73.

m-Amido-*p*-oxybenzoësäuremethylester

krystallisirt aus heissem Chloroform in glänzenden, derben Prismen, die constant bei 110—111° schmelzen. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die des Aethylesters.

Analyse: Ber. für $C_8H_9NO_3$.

Procente: N 8.38,
Gef. « « 8.29.

freie

m-Amido-*p*-oxybenzoësäure

ist bereits von Barth¹⁾ durch Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure dargestellt, jedoch nur flüchtig als eine sehr zersetzliche Verbindung beschrieben worden. Da auch Diepolder²⁾, der die Säure kürzlich auf dem gleichen Wege gewann, keine näheren Angaben über sie macht, haben wir die Säure durch Verseifung ihres Aethylesters von Neuem dargestellt und etwas näher charakterisirt. Der Ester wurde eine halbe Stunde mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. concentrirter Säure und 1 Vol. Wasser) gekocht, die Lösung zur Trockne verdampft und das zurückbleibende salzsaure Salz einmal aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt. Für die Analyse wurde eine kleine Probe nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem sich das Salz in glänzenden Blättchen ausschied.

Analyse: Ber. für $C_7H_7NO_3 \cdot HCl$.

Procente: Cl 18.73,
Gef. « « 17.99.

Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes wurde die Säure durch neutrales schwefligsaures Natrium in Freiheit gesetzt und mehrfach aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle und einigen Tropfen schwefliger Säure umkrystallisirt.

Die *m*-Amido-*p*-oxybenzoësäure krystallisirt aus heissem Wasser in lichtgrauen Prismen und enthält nach unseren Beobachtungen 1 Mol. Krystallwasser, das sie bei 100°, aber nicht im Vacuum über Schwefelsäure verliert. Barth fand $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

Wasserbestimmung: Ber. für $C_7H_7NO_3 + H_2O$.

Procente: H_2O 10.53,
Gef. « « 11.26.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [1] 100, 371.

²⁾ Diese Berichte 29, 1757.

Die wasserfreie Säure schmilzt mässig rasch erhitzt bei 201° . Sie ist so gut wie unlöslich in Aether, Ligroin, Chloroform und Benzol, wenig löslich in heissem Alkohol, leichter in heissem Eisessig und Wasser.

Analyse: Ber. für $C_7H_7NO_3$.

Procente: C 54.90, H 4.57, N 9.15.

Gef. „ „ 54.27, „ 5.03, „ 9.19.

Die Salze geben, wie schon Barth fand, beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure eine dunkel-kirschrothe Färbung. Die gleiche Farbe tritt auf, wenn man zur Lösung des salzsauren Salzes etwas Kaliumbichromat oder Eisenchlorid fügt.

Der schwer lösliche Niederschlag, den man aus dem Chlorhydrat der Säure auf Zusatz von essigsauerm Natrium erhält, ist nicht, wie Diepolder angiebt, ein Acetat, sondern die freie Säure.

Die Condensation der beiden Amidooxybenzoësäureester mit Nitrosobenzol wurde in der bereits eingangs angegebenen Weise ausgeführt. Der

Benzol-azo-*p*-oxybenzoësäureäthylester

bildet schöne, glänzende, orangerothe Nadeln (aus verdünnter Essigsäure), die bei $105-106^{\circ}$ schmelzen. Der Körper ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich, nur Ligroin nimmt ihn erst in der Hitze reichlich auf. Auf gut ausgebildete Krystalle wirkt wässriges Alkali schwer ein, bringt man aber die Substanz durch Ausfällen aus essigsaurer oder alkoholischer Lösung in feine Vertheilung, so löst sie sich leicht mit orangegelber Farbe in kaltem Alkali auf und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$.

Procente: N 10.37.

Gef. „ „ 10.45.

Benzol-azo-*p*-oxybenzoësäuremethylester

gleichet in allen Stücken vollkommen dem Äthylester, nur ist seine Löslichkeit in den verschiedenen organischen Mitteln geringer. Er krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in glänzenden, orangerothern Nadeln vom Schmelzpunkt $116-117^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_3$.

Procente: N 10.93.

Gef. „ „ 11.06.

Kocht man die Ester einige Augenblicke mit Alkali, so scheidet sich beim Ansäuern die freie

Benzol-azo-*p*-oxybenzoësäure

aus. Man erhält sie durch Umkrystallisiren aus Eisessig in gelben Blättchen, die constant bei $219.5-221^{\circ}$ schmelzen. Die Säure ist

ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, leicht in der Hitze; von Ligroin und Benzol wird sie auch in der Hitze nur schwer gelöst.

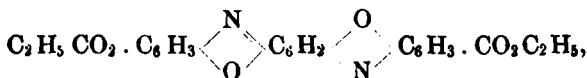
Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_3$.

Procente: N 11.57.

Gef. » » 11.58.

Da bekanntlich bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von *p*-Oxybenzoesäure Kohlensäure abgespalten und gewöhnliches *p*-Oxyazobenzol gebildet wird, so wurde geprüft, ob etwa die Benzolazo-*p*-oxybenzoesäure leicht Kohlensäure verliere. Sie erwies sich indessen als beständig, denn nach mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° im Rohr wurde der grösste Theil der Säure unverändert zurückgewonnen.

Triphenhdioxazindicarbonsäurediäthylester,



das Nebenproduct von der Darstellung des Benzol-azo-*p*-oxybenzoesäureäthylesters, krystallisirt aus siedendem Nitrobenzol in dunkelrothen, kupferglänzenden Blättchen und Prismen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit intensiver, rein blauer Farbe.

Um die Zusammensetzung des Körpers mit Sicherheit festzustellen, wurde er mehrfach analysirt. Ausser den theoretischen Zahlen sind diejenigen angegeben, welche sich für eine Verbindung $C_{27}H_{22}N_2O_8$ berechnen, welche eine Carboxäthylgruppe mehr enthält. Der Vergleich mit den gefundenen Werthen zeigt deutlich, dass thatsächlich bei der Bildung des Körpers drei Moleküle Amidooxybenzoesäureäthylester unter Abspaltung von Ammoniak, Wasser, Wasserstoff und einer Carboxäthylgruppe zusammengetreten sind.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{22}N_2O_8$.

Procente: C 64.54, H 4.38, N 5.58.

Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_6$.

Procente: C 66.97, H 4.19, N 6.51.

Gef. » » 67.31, 66.95, » 4.86, 4.38. » 6.66, 6.57.

Wird die Verbindung mit Xylol und etwas Phenylhydrazin gekocht, so verschwindet die gelbgrüne Fluorescenz, und an Stelle der rothen Krystalle treten feine, gelbliche Nadelchen auf, die sich in concentrirter Schwefelsäure farblos lösen. Lässt man die schwefelsaure Lösung längere Zeit an der Luft stehen, so färbt sie sich allmählich wieder blau. Sofort wird der Farbstoff regenerirt, wenn man das Reductionsproduct mit Nitrobenzol aufkocht.

Diese Thatsachen beweisen gleichfalls, dass das Nebenproduct ein Triphenhdioxazinderivat ist, denn in gleicher Weise konnte Seidel

(a. a. O.) den Stammkörper in eine Leukoverbindung überführen und diese in Triphendioxazin zurückverwandeln.

Triphendioxazindicarbonsäuredimethylester.

Diese Verbindung wurde aus Nitrobenzol in rothbraunen, kupferglänzenden Blättchen gewonnen und gleicht in jeder Beziehung dem oben beschriebenen Diäthylester.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_2O_6$.

Procente: N 6.97.

Gef. » » 6.70.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Benzol-azo-*p*-nitrophenols diente das *o*-Amido-*p*-nitrophenol, für dessen Darstellung durch partielle Reduction von gewöhnlichem Dinitrophenol (114°) mit Schwefelammonium Post und Stuckenberg¹⁾ eine ausführliche Vorschrift gegeben haben. Es gelang indessen nicht, nach ihren Angaben befriedigende Ausbeuten zu erzielen. Besser war das Resultat bei folgender Arbeitsweise.

15 g Dinitrophenol löste man in 650 ccm Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur auf und fügte zu dieser Lösung das vierfache Volumen einer Schwefelammoniumlösung, die durch Sättigung eines Gemisches von 2050 ccm Wasser und 550 ccm gewöhnlichen Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff bereitet war. In diese Mischung leitete man bei Zimmertemperatur 12 Stunden Schwefelwasserstoff, bis die Flüssigkeit eine tiefrothe Färbung angenommen hatte, und liess sie dann einige Stunden stehen. Ein gelber Niederschlag, der sich abgeschieden hatte, bestand aus dem Ammoniumsalz von unverändertem Dinitrophenol. Das Filtrat von dieser Ausscheidung wurde eingedampft, bis es neutral reagirte und darauf mehrfach mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb das gebildete Amidonitrophenol, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser und Trocknen den richtigen Schmelzpunkt 143° besass. Aus 15 g Dinitrophenol wurden 4 g reines Amidonitrophenol gewonnen, d. h. 32 pCt. der Theorie.

Durch Condensation dieses Amidonitrophenols mit Nitrosobenzol wurde das

Benzol-azo-*p*-nitrophenol

gewonnen, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure constant bei 150—151° schmolz. Es bildet orangerothe Blättchen, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9N_3O_3$.

Procente: N 17.28.

Gef. » » 17.20.

¹⁾ Ann. d. Chem. 205, 72.

Das als Nebenproduct auftretende

Dinitrotriphendioxazin

wurde nur durch Auskochen mit Eisessig gereinigt, da die erhaltene kleine Menge zum Umkrystallisiren nicht ausreichte. Wie die Stickstoffbestimmung zeigt, war das Product vermuthlich noch nicht vollkommen rein.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_8N_4O_6$.

Procente: N 14.89.

Gef. » » 13.83.

Der Körper krystallisirt in rothbraunen Blättchen mit Kupferglanz, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit blau-violetter Farbe lösen.

Um zu dem Benzolazo-*p*-cyanphenol zu gelangen, ging man vom *m*-Nitro-*p*-oxybenzaldehyd aus, der nach Paal's¹⁾ Vorschrift durch Erwärmen einer essigsäuren Lösung von *p*-Oxybenzaldehyd mit Salpetersäure in guter Ausbeute gewonnen wurde. Der Schmelzpunkt wurde etwas höher gefunden, als er von Mazzara²⁾ und Schöpff³⁾ angegeben wird, nämlich bei 141—142°, statt 139—140°.5.

Der Aldehyd wurde zunächst in das

m-Nitro-*p*-oxybenzaldoxim

verwandelt, indem man eine verdünnte Lösung von gleichen Gewichtstheilen Aldehyd und Aetzkali in Wasser allmählich mit etwas weniger salzsaurem Hydroxylamin — 13 g auf 16 g Aldehyd — versetzte und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmte. Die anfangs rothgelbe Lösung färbte sich hierbei blutroth. Essigsäure fällte das Oxim als schweres, sandiges, gelbes Pulver aus, das für die weitere Verarbeitung rein genug war. Die Ausbeute blieb wenig hinter der theoretischen zurück.

Für die Analyse wurde das Oxim aus einem Gemisch von Chloroform und absolutem Alkohol umkrystallisirt, aus dem es sich in derben Prismen und Nadeln vom Schmelzpunkt 169° ausschied.

Analyse: Ber. für $C_7H_5N_2O_4$.

Procente: N 15.38.

Gef. » » 15.93.

Die Verbindung löst sich mässig leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, ziemlich schwer in Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2413.

²⁾ Jahresber. 1877, 617.

³⁾ Diese Berichte 24, 3776.

Zweistündiges Kochen mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid führte das Oxim in das

Acetyl-*m*-nitro-*p*-oxybenzonitril oder

Acetyl-*o*-nitro-*p*-cyanphenol, $C_6H_3 \cdot (\overset{1}{OC_2H_3O}) \cdot (\overset{2}{NO_2}) \cdot \overset{4}{CN}$,
über. Die Lösung wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt, auf Thon getrocknet und endlich mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt bei 113—114° constant geworden war.

Analyse: Ber. für $C_9H_5N_3O_4$.

Procente: N 13.59.

Gef. » » 13.78.

In den meisten Lösungsmitteln ist die Verbindung leicht löslich, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, schwer in heissem Ligroïn.

Die Verseifung der Acetylverbindung zum

***o*-Nitro-*p*-cyanphenol**

erfolgte leicht durch kurzes Erwärmen mit überschüssigem alkoholischem Natriumalkoholat. Der Alkohol wurde abgedampft, das rückständige Salz in Wasser aufgenommen, und durch verdünnte Schwefelsäure das Cyanphenol ausgefällt. Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirte der Körper in dünnen, etwas gelblichen Blättchen, die bei 143° bis 145° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_7H_4N_2O_3$.

Procente: N 17.07.

Gef. » » 17.17.

Mit Ausnahme von Ligroïn ist die Substanz in allen gebräuchlichen Mitteln sehr leicht löslich; auch von heissem Wasser wird sie nicht unbeträchtlich gelöst.

Die Reduction des Nitrocyanphenols wurde mit Aluminiumamalgam in derselben Weise ausgeführt, wie es oben für die Darstellung des Amidooxybenzoësäureesters angegeben worden ist, nur destillirte man den überschüssigen Alkohol im Kohlensäurestrom ab, um Oxydation des leicht veränderlichen

***o*-Amido-*p*-cyanphenols**

zu vermeiden. Das Rohproduct wurde mehrfach aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Der reine Körper krystallisirt in schönen farblosen Blättchen und schmilzt constant bei 157—158°.

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_2O$.

Procente: N 20.89.

Gef. » » 20.98.

In kaltem Wasser ist der Körper mässig löslich, leicht in heissem. In Alkohol und Aether löst er sich schon in der Kälte reichlich,

mässig in kaltem Eisessig. In Benzol und Chloroform ist er schwer löslich, fast unlöslich in Ligroin.

Die Condensation dieses Amidocyanphenols mit Nitrosobenzol lieferte das übliche Gemisch von Oxyazokörper und Triphenジオxazin-derivat. Bei dem Versuch, die beiden Verbindungen durch Erwärmen mit Eisessig zu trennen, trat plötzlich eine heftige Zersetzung und weitgehende Verharzung ein. Aus dem Reactionsproduct konnten nur Spuren des Benzol-azo-*p*-cyanphenols isolirt werden, und es wurde daher in Anbetracht der langwierigen Bereitungsweise auf die Darstellung dieses Körpers verzichtet.

Auch von dem gleichzeitig entstandenen

Dicyantriphenジオxazin

wurde nur eine kleine Menge in anscheinend nicht vollkommen reinem Zustande erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_8N_4O_2$.

Procente: N 16,66.

Gef. » » 15,37, 15,29.

Der Körper bildet dunkelbraune, kupferglänzende Blättchen, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe und gleicht im Uebrigen sehr den früher beschriebenen Triphenジオxazinderivaten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

178. Wilhelm Eschweiler: Ueber die Constitution der Säureamide.

[Erste, vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 21. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Seit einigen Jahren ist von verschiedenen Seiten wiederholt darauf hingewiesen worden, dass die bis dahin für die Säureamide allgemein

angenommene Structurformel, $R \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow O \end{smallmatrix}$, nicht allen Reactionen dieser

Körperklasse Rechnung trage. Besonders waren es Beobachtungen von Tafel und Enoch¹⁾, welche verschiedene Chemiker veranlassten, neben der bis dahin gebräuchlichen Structurformel der Säureamide

auch die Formel $R \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow NH \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ in Betracht zu ziehen oder ihr den Vorzug

zu geben und demgemäss die Säureamide als Imidohydrine aufzufassen.

¹⁾ Diese Berichte 23, 103.