

242. v. Gorup-Besanez: Erklärung.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Mit Bezugnahme auf die Berichtigung von Hrn. Hofr. R. Wagner in der mir gestern zugegangenen No. 9 dieser Berichte, beeile ich mich, mein lebhaftes Bedauern darüber auszusprechen, dass mir seine Abhandlung über Peucedanin und Imperatorin in Bd. 62, S. 275 des Journ. f. pract. Chemie entgangen ist, und ich hierdurch zu Schlüssen gelangte, durch welche sich Hr. Hofr. Wagner mit Recht beschwert fühlen musste. Zu meiner Entschuldigung vermag ich anzuführen, dass ich in zu grossem Vertrauen auf die Zuverlässigkeit des Gmelin'schen grossen Handbuches und auf die vielfach bewährte Vollständigkeit der dort gegebenen literarischen Nachweise als selbstverständlich voraussetzte, dass Arbeiten, welche 5 Jahre vor dem Erscheinen des betreffenden Bandes des genannten Werkes (Bd. VI, 4. Aufl. 1859) publicirt wurden, namentlich wenn sie für die Frage der Identität des Peucedanins und Imperatorins so entscheidend sind, wie Wagner's Abhandlung, unter den literarischen Nachweisen aufgeführt sein würden. Leider aber sollte ich mich hierin täuschen. Es findet sich nämlich dort nur die vorläufige Mittheilung Wagner's in Bd. 61 des vorgenannten Journals citirt. Ganz das Gleiche gilt für meine Voraussetzung, dass Imperatorin nicht analysirt sei. Döbereiner's Analyse fehlt in Gmelin's Handbuch, obgleich sie gar schon 1838 veröffentlicht wurde, ebenfalls gänzlich. In der Meinung, jedenfalls bis zum Jahre 1856 durch Gmelin gesichert zu sein, habe ich eine genaue Durchsicht der Journalliteratur erst vom Jahre 1857 vorgenommen, aber da nichts mehr auf Peucedanin oder Imperatorin Bezügliches finden können. Zur Sache selbst übergehend, kann nun nicht länger bezweifelt werden, dass Imperatorin und Ostruthin in der That verschieden und Bestandtheile der Meisterwurzel sind, welche verschiedenen Entwicklungsphasen der Pflanze angehören. Ueber Ostruthin, welches ich gegenwärtig in grösserem Maasstabe darstelle, hoffe ich bald weitere Mittheilung machen zu können.

Erlangen, 11. Juni 1874.

243. Adolf Baeyer und H. Caro: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dimethylanilin.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aminbasen war bisher Folgendes bekannt:

1) Die primären Basen der Fettgruppe liefern die entsprechenden Hydroxylderivate, die der aromatischen Diazokörper oder Abkömmlinge derselben;

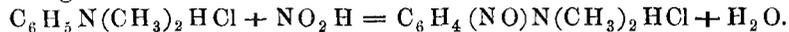
2) die secundären Basen der Fettgruppe geben Nitrosoderivate, in denen die Nitrosogruppe mit dem Stickstoff in Verbindung steht; von den secundären Basen der Benzolreihe hat Griess¹⁾ vor kurzem beim Aethylanilin die Bildung des entsprechenden Nitrosoäthylanilins kennen gelehrt;

3) die tertiären Basen der Fettreihe geben keine Verbindung, wenigstens üben salzsaures Triäthylamin und salpetrigsaures Kali in der Kälte keine Wirkung auf einander aus, in der Wärme entsteht Nitrosodiäthylamin²⁾.

Man hätte hiernach erwarten können, dass salpetrige Säure auf Dimethylanilin entweder nicht oder unter Bildung von Nitrosomethylanilin wirken würde, und es musste daher die Beobachtung, welche der Eine von uns (C.), übrigens schon vor längerer Zeit, gemacht hat, sehr auffallen, dass Dimethylanilin mit salpetriger Säure behandelt, eine sehr schöne und beständige Verbindung von basischem Charakter liefert.

Eine Mischung von Dimethylanilin, salpetrigsaurem Amyläther, Alkohol und Salzsäure erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei von gelben Nadeln, welche mit salzsäurehaltigem Alkohol ohne erheblichen Verlust ausgewaschen werden können. In heissem mit Salzsäure versetztem Alkohol gelöst, krystallisirt die Substanz beim Erkalten in schönen gelben, kurzen Nadeln aus, deren Analyse zu der Formel $C_8 H_{11} N_2 O Cl$ führte. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper plötzlich, aber ohne Verpuffung, in Wasser ist er mit intensiv gelber Farbe löslich, Alkalien scheiden aus der Lösung grüne Blättchen ab, die aus der ätherischen Lösung in grossen prachtvoll grün gefärbten Blättern auskrystallisiren und kein Chlor enthalten. Es ist dies nach den Analysen das Nitrosodimethylanilin $C_6 H_4 N(CH_3)_2 NO$, und der ursprüngliche Körper das salzsaure Salz dieser Base.

Die Entstehung desselben erklärt sich leicht nach folgender Gleichung:



Die Gegenwart der Nitrosogruppe lässt sich in dieser Substanz leicht durch die Liebermann'sche Reaction nachweisen. Erhitzt man nämlich das salzsaure Salz mit Phenol, so erhält man eine prachtvoll blau gefärbte Masse, die sich in Kali mit indigoblauer Farbe löst. Auf Zusatz von Zinkstaub entfärbt sich die Flüssigkeit beinahe augenblicklich, die Farbe erscheint aber bei Zutritt der Luft sofort wieder, genau so wie sich der von Liebermann durch Behandlung des Phenols mit salpetrigsaurem Kali und Schwefelsäure erhaltene Körper verhält. Durch Zinn und Salzsäure wird das Nitrosodimethyl-

¹⁾ Diese Ber. VII, 218.

²⁾ Jahresber. für 1866, S. 415.

anilin sehr leicht reducirt, es entsteht dabei eine farblose vom Dimethylanilin verschiedene Base, deren salzsaures Salz krystallisirt.

Von besonderem Interesse ist die Einwirkung der Alkalien. Trägt man das salzsaure Nitrosodimethylanilin in kochende verdünnte Natronlauge ein, so löst sich die zuerst in Oeltropfen abgeschiedene Base in kurzer Zeit auf, die dunkel grüngelbe Farbe der Flüssigkeit geht in rothgelb über, und es entwickelt sich ein intensiver Geruch nach methylirtem Ammoniak. Um die hierbei entstehende Verbindung von saurem Charakter zu erhalten, kühlt man die Flüssigkeit stark ab, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirt mit Aether. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich grosse flache Prismen von bräunlicher Farbe und starkem Glanze ab, welche die Zusammensetzung $C_6 H_5 NO_2 = C_6 H_4 (NO) OH$ besitzen und aller Wahrscheinlichkeit nach das so lange gesuchte Nitrosophenol sind. Erwärmt man diesen Körper mit Essigsäureanhydrid einige Zeit auf 100^0 , so erhält man eine durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Substanz, die sich aus der Benzollösung in grossen concentrisch vereinigten Nadeln ausscheidet, den Acetyläther des Nitrosophenols $C_6 H_4 (NO) . O . C_2 H_3 O$.

Das Nitrosophenol ist in Wasser löslich, auf Zusatz von Alkali entsteht eine rothgelbe Färbung, in alkalischer Lösung ist es beständig, in saurer sehr leicht veränderlich. Concentrirte Salzsäure wirkt bei gelindem Erwärmen so heftig ein, dass die Flüssigkeit in starkes Kochen geräth. Aether extrahirt daraus eine nach dem Verdunsten desselben krystallisirende Masse, die nach Chlorphenol riecht und eine in schönen, farblosen Blättchen sublimirende Substanz enthält. Zinn und Salzsäure entfärben die braune Lösung der Substanz sehr leicht. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Nitrosophenol beim Erwärmen unter Entwicklung eines Geruches nach Chinon, wahrscheinlich steht daher die Nitrosogruppe in der Hydrochinonstellung, entsprechend der Stellung der Nitrogruppe in dem farblosen Isonitrophenol. Hierfür spricht auch das Verhalten der Substanz gegen Salpetersäure. Die im ersten Momente braungelbe Lösung wird nämlich ohne Erwärmen in wenig Augenblicken farblos und färbt sich auf Zusatz von Kali schön gelb. (Bildung von Isonitrophenol?) Nitrosophenol kann also bei Gegenwart von Salpetersäure nicht existiren, und es erklärt sich dadurch der eigenthümliche Umstand, dass salpetrigsäurehaltige Salpetersäure mit Phenol nicht Nitrosophenol liefert.

Die Gleichung, nach der das Nitrosophenol entsteht, ist aller Wahrscheinlichkeit nach folgende:

$$C_6 H_4 (N[CH_3]_2) (NO) + H_2 O = C_6 H_4 (NO) (OH) + N(CH_3)_2 H$$

und entspricht dem Vorgange bei der Zersetzung der Chrysanissäure durch Alkalien.

Strassburg, den 13. Juni 1874.