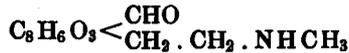


431. Martin Freund: Zur Kenntniss des Hydrastins (VII).

(Eingegangen am 15. August.)

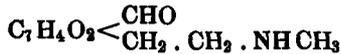
Wie schon so oft erwähnt, sind Narkotin und Hydrastin sowie ihre Spaltungsproducte, das Cotarnin und das Hydrastinin, sehr nahe Verwandte, und die Reactionen, denen man bei dem Einen begegnet, ist man auch sicher, bei dem Anderen anzutreffen.

Vor einiger Zeit hat nun Roser ¹⁾ aus dem Cotarnin eine Reihe von Verbindungen hergestellt, welche ihn dazu führten für dasselbe die Constitutionsformel



aufzustellen.

Ich bin, wie dies in der vorangehenden Abhandlung gezeigt worden ist, in Gemeinschaft mit S. Lachmann auf einem ganz anderen Wege für das Hydrastinin zu einer analogen Auffassung, nämlich zu der Formel



gelangt.

Wenn es sich aber um die Entscheidung so wichtiger Fragen, wie die Constitution von Alkaloiden, handelt, kann man ein und dieselbe Thatsache nicht oft genug auf verschiedene Arten beweisen; ich habe daher die Versuche, welche Roser mit dem Cotarnin angestellt hat, auf das Hydrastinin ausgedehnt.

Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrastinin.

Der Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrastinin habe ich schon einmal in Gemeinschaft mit W. Will ²⁾ kurz Erwähnung gethan; doch bedarf die damals gegebene Notiz wesentlicher Berichtigung. Das Product, welches man erhält, wenn man Hydrastinin kurze Zeit auf dem Wasserbade mit einem Ueberschuss von Jodmethyl digerirt und letzteres dann verdunstet, ist keine einheitliche Substanz. Löst man den Rückstand in heissem Wasser, so scheiden sich beim Erkalten schwach gelb gefärbte, schöne Nadeln ab. Aus dem stark eingedampften Filtrat krystallisirt eine viel leichter lösliche Verbindung, die als das jodwasserstoffsaurer Salz des Hydrastinins, $C_{11}H_{11}NO_2 \cdot HJ$, erkannt wurde. Der Analyse wurde dasselbe nicht weiter unterworfen; doch lieferte die wässrige Lösung, mit Alkali versetzt, einen Körper vom Schmelzpunkt und allen sonstigen charakteristischen Eigen-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 249, 146.

²⁾ Diese Berichte XX, 92.

schaften des Hydrastinins. — Die zuerst erwähnten Krystallnadeln, die sich aus der heissen, wässrigen Lösung des Reactionsproductes absondern, schmelzen nach einmaliger Krystallisation aus Wasser oder Alkohol bei 267°. Die Analyse zeigte, dass sie die Zusammensetzung $C_{13}H_{18}NO_3J$ besitzen:

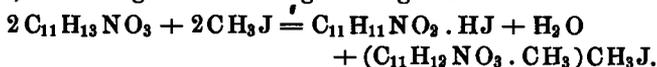
I. 0.2250 g Substanz gaben 0.3526 g Kohlensäure, 0.105 g Wasser.

II. 0.5182 g Substanz gaben 0.3405 g Jodsilber.

III. 0.4776 g Substanz gaben 0.3128 g Jodsilber.

Berechnet		Gefunden		
für $C_{13}H_{18}NO_3$		I.	II.	III.
C	42.97	42.7	—	— pCt.
H	4.95	5.18	—	— „
J	34.9	—	35.1	35.4 „

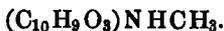
Der Körper ist also aus dem Hydrastinin, $C_{11}H_{13}NO_3$, durch Eintritt einer Methylgruppe für Wasserstoff und weitere Addition eines Moleküles Jodmethyl entstanden und die Reaction lässt sich, unter Berücksichtigung des Umstandes, dass nebenbei Hydrastininjodhydrat entsteht, durch folgende Gleichung wiedergeben:



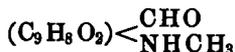
Das Hydrastinin erscheint demnach, wie dies auch nach den früher gemachten Erfahrungen zu erwarten war, als secundäre Basis, und die Formel $C_{11}H_{13}NO_3$ lässt sich also auflösen in



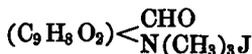
Der Uebergang in die Hydrastinsäure sowie die Umsetzung der letzteren¹⁾ lassen nun aber keinen Zweifel daran, dass die Imidgruppe mit Methyl verbunden ist. Die Formel $(C_{11}H_{12}O_3)HN$ lässt sich daher weiter zergliedern in



Da ferner in dem Moleküle des Hydrastinins durch sein Verhalten gegen Hydroxylamin²⁾ und andere Reactionen³⁾ das Vorhandensein einer Aldehydgruppe nachgewiesen worden ist, so geht die letzte Formel $(C_{10}H_9O_3)NHCH_3$ also über in:



und die durch Einwirkung von Jodmethyl hieraus entstehende Verbindung $(C_{11}H_{12}NO_3CH_3)CH_3J$ wird also wahrscheinlich die Constitution



besitzen müssen.

¹⁾ Vergl. die vorangehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte XXII, 457.

³⁾ Diese Berichte XX, 2400.

Bezeichnen wir die einwerthige Gruppe $\text{>}(C_{10}H_9O_3)\text{<}$ als »Hydrastyl«, so käme dem obigen Körper der Name Trimethylhydrastylammoniumjodid zu.

Die soeben beschriebene Reaction vollzieht sich mit der grössten Leichtigkeit; sie geht auch von statten, wenn man das Hydrastinin, gelöst in alkoholhaltigem Aether oder in Chloroform mit einem Ueberschuss von Jodmethyl zusammenbringt.

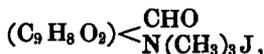
Digerirt man die wässrige Lösung des Jodids mit Chlorsilber, so gewinnt man beim Eindampfen des Filtrats weisse Krystalle des Ammoniumchlorids, $(C_{10}H_9O_3)N(CH_3)_3Cl$. Sie enthalten Wasser, welches sie leicht abgeben; in trockenem Zustande schmelzen sie bei $212-213^\circ$. Mit Patinchlorid giebt die wässrige Lösung eine gelbe, krystallinische Fällung.

0.1306 g Substanz gaben 0.0293 g Platin.

Berechnet		Gefunden
für $[(C_{10}H_9O_3) \cdot N(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4$		
Pt	22.12	22.43 pCt.

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Trimethylhydrastylammoniumjodid.

Besitzt das Trimethylhydrastylammoniumjodid in der That, wie dies oben behauptet, die Constitution



so muss die Aldehydgruppe im Moleküle desselben auch direct nachweisbar sein. Dies ist nun wirklich der Fall; versetzt man eine heisse, wässrige Lösung des Ammoniumjodides mit einer ebensolchen von salzsaurem Hydroxylamin, so scheiden sich alsbald prachthvolle, glänzende, etwas gelb gefärbte Nadeln ab, die etwas niedriger als das angewandte Jodid, nämlich bei 250° sich zersetzen, sich aber von vornherein von jenem durch ihre schwerere Löslichkeit unterscheiden. Dieselben besitzen, der Analyse zufolge, die Zusammensetzung $C_{13}H_{19}N_2O_3J$.

0.3035 g Substanz gaben 0.4691 g Kohlensäure und 0.1462 g Wasser.

Ber. für $C_{13}H_{19}N_2O_3J$		Gefunden
C	41.27	41.47
H	5.02	5.26 pCt.

Es ist also



Der neue Körper besitzt auch alle Eigenschaften eines Oxims; in Alkali ist er leicht löslich und wird durch Säuren unverändert wieder gefällt. Auffallend ist seine Beständigkeit gegen Alkalien im

Vergleich zu der weiter unten beschriebenen leichten Zersetzlichkeit des Trimethylhydrastylammoniumjodides. — Mit Platinchlorid giebt die heisse, wässrige Lösung des Oxims einen dunkelrothbraunen, aus feinen Krystallen bestehenden Niederschlag. — Das aus dem Jodid hergestellte Chlorid besitzt ähnliche Eigenschaften wie jenes, nur ist es in Wasser viel leichter löslich; es schmilzt bei etwa 245°.

Einwirkung von Alkali auf das Trimethylhydrastylammoniumjodid.

Die bereits vorhin für das Product der Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrastinin aufgestellte Formel $C_9H_8O_2 < \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix} \text{J}$, welche aus der Auffassung des Hydrastinins als secundärer Basis mit grosser Wahrscheinlichkeit folgte, findet in dem Verhalten jener Substanz gegen Alkali vollkommene Bestätigung.

Der Körper ist in wässriger Lösung gegen Alkalien äusserst unbeständig; schon bei geringem Erwärmen findet eine Trübung der Lösung statt und es scheidet sich alsbald eine reichliche Menge von Oeltropfen ab, während gleichzeitig ein Gas entweicht, in welchem schon der charakteristische Geruch Trimethylamin vermuthen liess. Zum Nachweis wurde es in vorgelegter Salzsäure aufgefangen und in das Platindoppelsalz übergeführt.

0.2897 g Substanz gaben 0.1081 g Platin.

Ber. für $[\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 36.87	37.3 pCt.

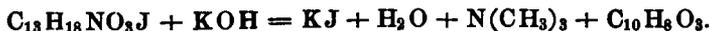
Die in dem Kolben befindlichen Oeltropfen erstarren beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche aus wenig absolutem Alkohol in schwach gelblich gefärbten, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 78—79° krystallisirt. Die Verbindung ist in kaltem Wasser nicht, in heissem sehr wenig löslich, verflüchtigt sich mit den Dämpfen desselben und scheidet sich bei der Destillation im Dampfstrom im Kühler in Form schöner Blättchen aus. Von Alkohol, Aether und Chloroform wird sie leicht aufgenommen. — Wie aus der Herstellungsweise ersichtlich, ist der Körper gegen Alkalien einigermassen beständig. Säuren dagegen zerlegen ihn schnell unter Abscheidung blauer Flocken. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer Lösung gewinnt man durch Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser schöne, feine, weisse Nadeln, die bei 82—83° schmelzen, aber noch nicht näher untersucht sind. — Die Analyse ergab für den neu gewonnenen Körper die Zusammensetzung $C_{10}H_8O_3$.

I. 0.2192 g Substanz gaben 0.5450 g Kohlensäure und 0.0943 g Wasser.

II. 0.1680 g Substanz gaben 0.4165 g Kohlensäure und 0.0763 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_8O_3$	Gefunden	
	I.	II.
C 68.18	67.8	67.61 pCt.
H 4.54	4.78	5.04 »

Es hat sich also das Trimethylhydrastylammoniumjodid unter dem Einfluss des Alkalis nach folgender Gleichung zerlegt:



Diese Spaltung ist ganz analog dem von A. W. Hofmann¹⁾ beobachteten Zerfall der Ammoniumbasen. Für die Constitution des entstandenen Körpers $C_{10}H_8O_3$ giebt diejenige des Ammoniumjodids, wie sie schon früher aufgestellt worden ist, einen Anhaltspunkt. War dieselbe richtig, so musste sich nach Abspaltung des Trimethylamins die Aldehydgruppe noch in der neuen Verbindung vorfinden. Dies ist nun, wie der folgende Versuch gelehrt hat, in der That der Fall, der Körper $C_{10}H_8O_3$ hat die Constitution



und ich möchte daher, um die Natur dieser Verbindung anzudeuten den Namen »Hydrastal« für dieselbe vorschlagen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Hydrastal.

Bringt man Phenylhydrazin und Hydrastal in alkoholischer Lösung zusammen, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung von Nadeln, welche nach einmaligem Umkrystallisiren bei 103—104° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab Folgendes:

0.2704 g Substanz gaben 25.6 ccm Stickstoff bei 26° und 760 mm Druck.

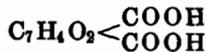
Ber. für $(C_9H_7O_2)CH = N_2HC_6H_5$	Gefunden
N 10.52	10.56 pCt.

Oxydation von Hydrastal mit Kaliumpermanganat.

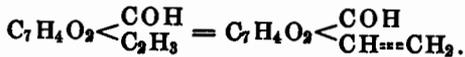
2 g Hydrastal — zerrieben in 100 ccm Wasser — wurden mit 4.5 g Kaliumpermanganat — gelöst in 100 ccm Wasser — portionsweise versetzt und jedesmal so lange geschüttelt, bis vollständige Entfärbung eingetreten war. Das Filtrat wurde auf etwa $\frac{1}{6}$ seines Volumens eingedampft und über Nacht stehen gelassen. Es schieden sich dabei schöne Nadeln ab, welche, aus Wasser krystallisirt, bei 158° schmolzen. Dieselben zeigten jedoch keinen sauren Charakter; sie lösten sich in Natriumcarbonat nicht auf; wohl aber in starker Kalilauge, woraus sie sich auf Zusatz von Säuren wieder ausschieden. — Das Filtrat von diesen Nadeln gab nach dem Neutralisiren mit Salzsäure auf Zusatz von Chlorbaryum einen Niederschlag. Derselbe

¹⁾ Diese Berichte XIV, 494.

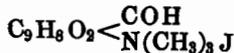
wurde mit wenig Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Hierbei wurde eine kleine Menge einer sauren, bei ca. 170° schmelzenden Verbindung gewonnen. Leider war die Quantität derselben zu gering, um nach weiterer Reinigung eine Analyse ausführen zu können und die Dazwischenkunft der Ferien hat die sofortige Wiederholung des Versuches in grösserem Maassstabe verhindert. Ich zweifle aber nicht daran, dass in dieser Substanz derselbe Körper vorliegt, der beim Abbau des Hydrastinins auf anderem Wege erhalten und in der vorangehenden Abhandlung unter dem Namen Hydrastsäure beschrieben worden ist. Da der letzteren die Constitution



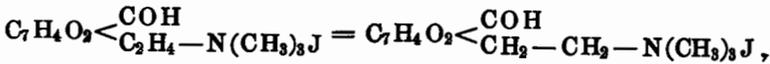
zukommt, so ist bei der Oxydation des Hydrastals ausser der darin befindlichen Aldehydgruppe noch eine Seitenkette mit zwei Kohlenstoffatomen in »Carboxyl« verwandelt worden. Die Formel des Hydrastals ist also aufzulösen in



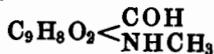
Die Formel des Trimethylhydrastylammoniumjodides



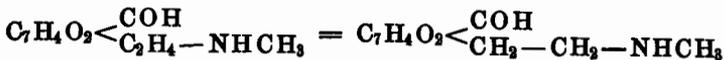
bekommt alsdann folgendes Aussehen:



während sich für das Hydrastinin

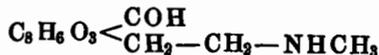


die Constitution



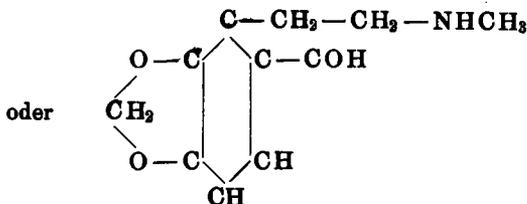
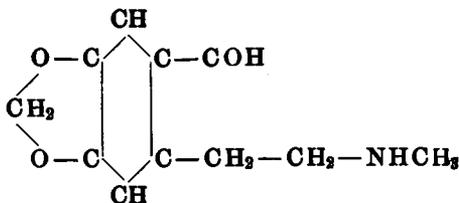
ergiebt, also dieselbe, zu der ich auch in Gemeinschaft mit S. Lachmann auf einem ganz anderen Wege gelangt bin.

Während es nun Roser, der, wie bereits erwähnt, für das Co-tarnin die Formel

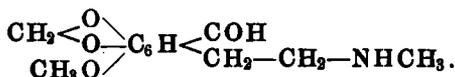


aufgestellt hat, bisher nicht gelungen ist, die Richtigkeit seiner Vermuthung, dass der Rest »C₈H₆O₂« sich vom Benzol herleite, experimentell nachzuweisen, sind wir darin glücklicher gewesen. Wir haben gezeigt, dass das Hydrastinin als Piperonal aufzufassen ist, in welchem ein Wasserstoffatom in Orthostellung zur Aldehydgruppe durch

»(CH₂—CH₂—NHCH₃)« ersetzt ist, demselben also eine von folgenden beiden Constitutionsformeln zuzuschreiben ist:

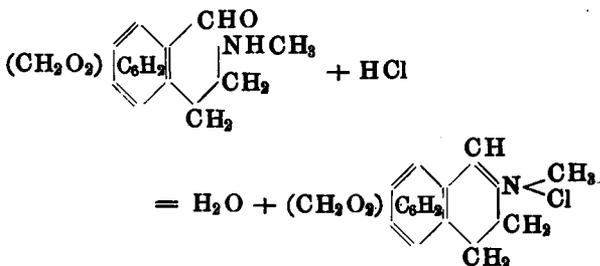


Hiermit ist aber auch die Constitution des Cotarnins aufgeklärt: es ist nichts anderes wie Hydrastinin, in welchem ein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch die Methoxygruppe substituiert ist:



Von jeder der beiden für das Hydrastinin gegebenen Formeln lassen sich zwei isomere Methoxyderivate herleiten; welche von diesen vier Formeln der Constitution des Cotarnins entspricht, das ist vorläufig noch nicht aufgeklärt.

Die Salze des Hydrastinins enthalten ebenso wie die des Cotarnins ein Molekül Wasser weniger als die freien Basen. Zur Erklärung dieser Erscheinung lässt sich, wie dies auch bereits Roser¹⁾ gethan, keine andere Annahme machen, als dass eine Ringschliessung stattfindet:

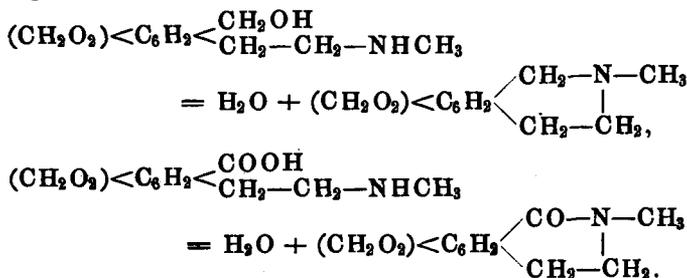


¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 249, 170.

Ein ganz ähnliche Ringschliessung ist übrigens vor Kurzem von Wohl und Marckwald¹⁾ bei den von Amidoacetal sich herleitenden Harnstoffen beobachtet worden.

Die Salze des Hydrastinins wie auch die des Cotarnins sind also Derivate eines im Pyridinkern reducirten Isochinolins.

Der Uebergang des Hydrastinins in die Hydroverbindung, $C_{11}H_{13}NO_2$ ²⁾, bei der Reduction, in das Oxyhydrastinin³⁾ bei der Oxydation, sowie die gleichzeitige Bildung beider Körper aus dem Hydrastinin unter dem Einfluss von Alkali⁴⁾, finden mit jener Auffassung des Hydrastinins leicht ihre Erklärung. Die drei Verbindungen stehen zu einander im Verhältniss von Alkohol, Aldehyd und Säure. Nur der Aldehyd ist als solcher existenzfähig; der Alkohol und die Säure dagegen gehen sofort unter Wasserabspaltung in Isochinolinderivate über:



Wie Goldschmidt⁵⁾ neulich vom Papaverin nachgewiesen, so stehen nun auch die Spaltungsproducte von Hydrastin und Narkotin, und somit diese selbst, zum Isochinolin in nächster Beziehung, und es gewinnt somit den Anschein, als ob dieses als Stammsubstanz stickstoffhaltiger Pflanzenstoffe eine wichtige Rolle spiele.

Nachdem die Constitution des Hydrastins und Cotarnins ermittelt ist, scheint es an der Zeit, der Frage näher zu treten, in welcher Weise diese beiden Basen mit der Opiansäure zu Hydrastin resp. Narkotin vereinigt sind. Der Umstand, dass jedes der Spaltungsproducte die Aldehydgruppe enthält, deren directer Nachweis in den Alkaloiden bis jetzt nicht erbracht ist, erregt die Vermuthung, dass die Kohlenstoffe dieser Aldehydgruppen bei der Verknüpfung der Componenten eine wesentliche Rolle spielen.

Vielleicht enthalten diese Alkalöide die Gruppe $-C\equiv C-$; dieselbe würde dann bei der Oxydation unter Aufnahme von einem Molekül Wasser und einem Atom Sauerstoff an Stelle der doppelten

¹⁾ Diese Berichte XXII, 568.

²⁾ Diese Berichte XX, 93.

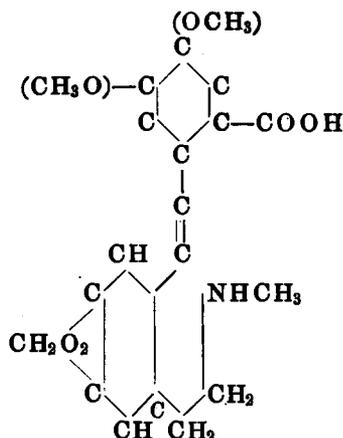
³⁾ Diese Berichte XXII, 456.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 2400.

⁵⁾ Monatsh. für Chem. 6, 667.

Bindung gespalten werden und dabei zwei Aldehydgruppen liefern, von denen die eine der Opiansäure, die andere der Base angehört.

Der Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_6$ des Hydrastins würde die Constitutionsformel



entsprechen.

Versuche zur Prüfung, ob eine ähnliche Auffassung Berechtigung habe, sind im Gange. Erweist sich die Speculation als richtig, so würde Hydrastin und Narkotin zum Papaverin in nahe Beziehung treten.

Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrastinin in methylalkoholischer Lösung.

Während das Hydrastinin in ätherischer oder Chloroformlösung oder auch direct mit einem Ueberschuss von Jodmethyl behandelt, stets in das bei 267° schmelzende Trimethylhydrastylammoniumjodid übergeht, beobachtet man die Bildung eines anderen Körpers ¹⁾, wenn man das Hydrastinin, in Methylalkohol gelöst, sei es in der Kälte oder in der Wärme, mit Jodmethyl behandelt. Es scheiden sich aus der Lösung bei einigem Stehen schöne Krystalle ab, die nach öfterem Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol farblos erhalten werden und dann bei $230-232^{\circ}$ schmelzen. Der Methylalkohol, der zur Lösung gedient und aus welchem sich jene Substanz abgesondert hat, hinterlässt beim Verdunsten eine krystallinische Masse, aus der etwas jodwasserstoffsäures Hydrastinin gewonnen werden konnte. Die bei 230° schmelzenden Krystalle haben, wie die Analysen ergaben, die Zusammensetzung $C_{13}H_{18}NO_3J$, sind also mit dem Tri-

¹⁾ Hr. Roser hat mir bereits vor längerer Zeit freundlichst mitgetheilt, dass er beim Cotarnin dieselbe Erscheinung beobachtet hat.

methylhydrastylammoniumjodid isomer. Da in ihnen lange Zeit eine Substanz von anderer Zusammensetzung vermuthet wurde, so sind wiederholt Präparate verschiedener Darstellung analysirt worden. Die Kohlenwasserstoffbestimmungen haben stets zu den richtigen Zahlen geführt, dagegen ist in zwei Analysen der Jodgehalt jedesmal zu hoch gefunden worden:

I.	0.2013 g	Substanz	lieferten	0.3158 g	Kohlensäure	und	0.0930 g	Wasser.
II.	0.2095 »	»	»	0.3340 »	»	»	0.1032 »	»
III.	0.2600 »	»	»	0.4073 »	»	»	0.1106 »	»
IV.	0.2846 »	»	»	0.4448 »	»	»	0.1327 »	»
V.	0.4588 »	»	»	0.3064 »	Silber.			
VI.	0.3725 »	»	»	0.2491 »	»			

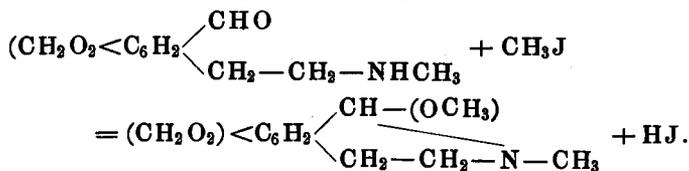
Berechnet

	für $(C_{11}H_{13}NO_3)CH_3J$	für $(C_{11}H_{13}NO_3 \cdot CH_3)CH_3J$
C	41.54	42.97 pCt.
H	4.58	4.95 »
J	36.38	34.9 »

Gefunden

I.	II.	III	IV.	V.	VI.	
42.79	43.48	42.7	42.63	—	—	pCt.
5.13	5.47	4.7	5.18	—	—	»
—	—	—	—	36.01	36.13	»

Durch Digestion mit Jodmethyl lässt sich der Körper [in das höher schmelzende Product nicht umwandeln. Gegen Alkali ist er ausserordentlich beständig und kann ruhig damit in wässriger Lösung, ohne Zersetzung zu erleiden, erhitzt werden. Ich möchte für diesen Körper den Namen »Hydrastininmethinmethyljodid« vorschlagen. Seine Constitution ist noch nicht sicher erforscht, jedoch liegt die Annahme nahe, dass er sich in folgender Weise gebildet habe:



Die so entstehende tertiäre Basis ginge dann sofort unter Aufnahme von Jodmethyl in die Verbindung $C_{13}H_{18}NO_3 \cdot J$ über, während die frei gewordene Jodwasserstoffsäure sich mit noch unangegriffenem Hydrastinin vereiniget.

Durch Digestion mit Chlorsilber verwandelt sich das Jodid in ein äusserst leicht lösliches Cblorid, welches beim Eindampfen des Filtrats als Oel zurückbleibt und erst nach einiger Zeit erstarrt. Auch dieses ist gegen Alkali beständig.

Die Lösung des Chlorids liefert ein krystallinisches Doppelsalz, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

I. 0.2116 g Substanz gaben 0.0473 g Platin.

II. 0.1965 g Substanz gaben 0.2562 g Kohlensäure und 0.0760 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
	für $(C_{13}H_{16}NO_3Cl)_2PtCl_4$	für $(C_{13}H_{16}NO_3Cl)PtCl_4$	I.	II.
Pt	22.85	22.12	22.35	— pCt.
C	33.82	35.47	—	35.56 ›
H	3.75	4.08	—	4.29 ›

Weitere Versuche zur Aufklärung dieser eigenthümlichen Umsetzung des Hydrastinins sind im Gange und ich hoffe in Kurzem darüber berichten zu können.

Berlin. Chem. Abth. des pharmakol. Instituts.

432. Ferd. Tiemann: Ueber die mononitrirten Oxybenzaldehyde und ihre Methyläther.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXXXIV; vorgetragen in der Sitzung am 27. Mai vom Verfasser.)

Von den 10 durch die Theorie angezeigten, structurisomeren, mononitrirten Oxybenzaldehyden sind zur Zeit 5 bekannt, und von den 10 theoretisch möglichen, structurisomeren, mononitrirten Methoxybenzaldehyden sind bislang 6 erhalten worden.

Mononitrirte Oxybenzaldehyde.

Bei der directen Nitrirung von *p*-Oxybenzaldehyd entsteht ein Nitro-*p*-oxybenzaldehyd¹⁾, welcher, wie Richard Schniewind neuerdings im hiesigen Laboratorium beobachtet hat, durch Chamäleonlösung leicht zu der bei 185° schmelzenden *m*-Nitro-*p*-oxybenzoëssäure oxydirt wird und bei der Methylierung in *m*-Nitro-*p*-methoxybenzaldehyd (*m*-Nitroanisaldehyd) übergeht und mithin *m*-Nitro-*p*-oxybenzaldehyd ist. Derselbe schmilzt etwas höher, als Herzfeld früher angegeben, bei 142°.

Durch Nitrirung von *o*-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) lassen sich unschwer 2 isomere Nitrosalicylaldehyde²⁾ gewinnen. v. Miller³⁾

¹⁾ Siehe Mazzara, Gazz. Chim. Ital. 1877, VII, 285 und Herzfeld, diese Berichte X, 1269.

²⁾ Siehe Mazzara, Gazz. Chim. Ital. 1876, VI, 460.

³⁾ Diese Berichte XX, 1928.