

Für eine Säure dieser Zusammensetzung lässt sich kaum eine andere Formel konstruieren, als die eines Dinitrodioxychinolins oder eines Dinitrodioxyisochinolins. Letztere scheint mir durch die Beobachtung ausgeschlossen, dass das ursprüngliche Oxydationsproduct des Strychnins, also der Körper  $C_9H_2N(NO_2)_2(OH)_2CO_2H$ , bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure unter Anderem eine Nitrosäure,  $C_7H_5N_3O_6$  liefert, welche nicht wohl für etwas anderes als ein Dinitroanilinderivat angesehen werden kann.

Ich möchte die ausführliche Beschreibung der hier kurz berührten, recht mühevollen Arbeiten an anderer Stelle und erst dann bringen, wenn über die Natur der Producte und über ihre Beziehungen zum Strychnin völlige Klarheit geschaffen ist. Da dies bei der Schwierigkeit der Behandlung des Gegenstandes noch einige Zeit in Anspruch nehmen dürfte, glaubte ich mir durch diese Notiz ein ungestörtes Weiterarbeiten sichern zu sollen.

#### 67. Julius Tafel und Jgnaz Vogel: Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf Nitrosamine.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Die Einwirkungsproducte von salpetriger Säure auf die secundären Aminbasen, die sogenannten Nitrosamine, eignen sich in Folge ihrer Neutralität gegen Säuren und Basen vorzüglich zur Abscheidung der Imine aus Gemengen mit primären und tertiären Basen. Diese Abscheidung wird sowohl in der Fettreihe als in der aromatischen Reihe längst mit Erfolg angewendet.

Aus den Nitrosaminen können die ursprünglichen Basen regenerirt werden, und zwar in der Fettreihe durch Erhitzen mit Salzsäure, wie dies schon Wertheim<sup>1)</sup>, der Entdecker des ersten Nitrosamins, am Nitrosopiperidin, und bald darauf Geuther<sup>2)</sup> am Nitrosodiäthylin beobachtet hat. Die Nitrosoderivate der secundären Aniline, z. B. das Nitrosoäthylanilin<sup>3)</sup>, werden bei der Behandlung mit starken Reducionsmitteln, wie Zinn und Salzsäure, fast glatt in jene Basen zurückverwandelt.

Gelegentlich der Darstellung einiger Tetrahydrochinolinderivate machten wir wiederholt die Beobachtung, dass die Regeneration dieser Basen aus den Nitrosaminen mit ungewöhnlichen Verlusten verbunden ist. Bei Anwendung von Salzsäure allein tritt starke Verharzung und

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 127, 87.

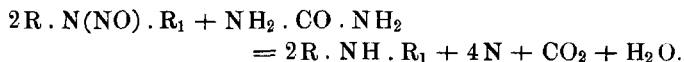
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 128, 154.

<sup>3)</sup> Griess, diese Berichte 7, 219.

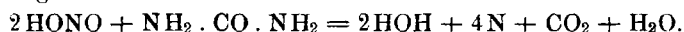
wohl auch theilweise Oxydation des Hydrokörpers durch die gebildete salpetrige Säure ein. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure wird dagegen ein grosser Theil des Nitrosamins in Hydrazin übergeführt.

Wir haben nun in der Einwirkung von Harnstoff bei höherer Temperatur auf die Nitrosamine ein neues Mittel gefunden, dieselben in die secundären Basen überzuführen. Wenn wir uns auch nicht verhehlen, dass die ursprüngliche Absicht, die Abscheidung der Nitrosamine für die Reindarstellung reducirter Chinolinbasen verwertbar zu machen, nicht vollkommen erreicht worden ist, indem die erzielten Ausbeuten an reiner Base im Durchschnitt nur etwa 60 pCt. der theoretisch berechneten Menge betragen, so glauben wir doch, dass der neuen Reaction ein gewisses theoretisches Interesse zukomme und dieselbe einer kurzen Mittheilung wert sei.

Die Wirkung des Harnstoffs kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Sie ist dann ganz analog der Einwirkung von Harnstoff auf salpetrige Säure:



Da jedoch eine Einwirkung des Harnstoffs auf die Nitrosamine erst bei Temperaturen stattfindet, bei welchen sich reiner Harnstoff zu zersetzen beginnt, so ist man gezwungen, mehr als die berechnete Menge des letzteren anzuwenden. Wir verfahren folgendermaassen:

Das Nitrosamin wurde mit doppelt soviel Harnstoff, als die obige Formel verlangt, in einem mit Gasleitungsrohr verbundenen KÖlbchen im Oelbade erhitzt, bis eine Stickstoffentwicklung stattfand, welche durch Auffangen der entweichenden Gase über verdünnter Natronlauge kontrollirt wurde. Dann wurde langsam höher erhitzt, so dass die Stickstoffentwicklung gleichmässig fordauerte und schliesslich die Temperatur 190—200° betrug. Die Operation nahm 3—5 Stunden in Anspruch. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit warmem Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure angesäuert, von harzigen Substanzen filtrirt, durch Ausschütteln mit Aether oder Destillation mit Wasserdampf geringe Mengen unveränderten Nitrosamins entfernt, und nach dem Uebersättigen mit Alkali die Base direct oder nach vorheriger Destillation mit Wasserdampf mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Kali getrocknet und destillirt.

Auf diese Weise haben wir die Nitrosamine von Tetrahydrochinolin, von Tetrahydrochinaldin und Aethylanilin mit Harnstoff zersetzt. Wir stellen im folgenden die Resultate unserer Analysen und die Ausbeuten an reinem Reactionsproduct zusammen. Die letzteren sind in Procenten der theoretisch zu erwartenden Mengen angegeben.

**Tetrahydrochinolin: 65 pCt.**

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}N$  Proc.: C 81.20, H 8.27; gef. Proc.: C 81.44, H 8.24.

**Tetrahydrochinaldin: 52 pCt.**

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}N$  Proc.: C 81.63, H 8.84; gef. Proc.: C 81.38, H 8.74.

**Aethylanilin: 55 pCt.**

Analyse: Ber. für  $C_8H_{11}N$  Proc.: C 79.34, H 9.09, N 11.57; gef. Proc.: C 79.15, H 9.12, N 11.56.

Wir haben versucht, auch aus dem Nitrosodimethylanilin durch Einwirkung von Harnstoff die Nitrosogruppe zu eliminiren. Beide Substanzen reagiren bei  $170^{\circ}$  heftig miteinander. Aus dem Reactionproducte konnten aber nur ganz geringe Mengen von Dimethylanilin erhalten werden.

---

**68. J. W. Brühl: Untersuchungen über asymmetrische Bicarbonensäuren.**

(Eingegangen am 6. Februar.)

**I. Ueber die Ester der Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure);**  
von Richard Braunschweig.

Unter den asymmetrischen Bicarbonensäuren wurde zunächst die Methylbernsteinsäure als eine der leichter zugänglichen ausgewählt, um zu prüfen, ob hier ähnliche Verschiedenheiten, wie solche bei den Camphersäureestern nachweisbar sind<sup>1)</sup>, durch das Experiment festgestellt werden können. Aus mehreren Gründen war allerdings von vornherein zu erwarten, dass derartige feinere Isomerieerscheinungen sich bei der Methylbernsteinsäure nicht so leicht würden nachweisen lassen, wie bei der Methylisopropyläthylenbernsteinsäure, als welche nach unseren derzeitigen Kenntnissen die Camphersäure mit der meisten Wahrscheinlichkeit anzusprechen ist. In der That ist es noch nicht geglückt, das gesteckte Ziel zu erreichen, die bisherigen Resultate sind indessen interessant genug, um hier im Auszuge mitgetheilt zu werden, um so mehr, als sie auch den Weg andeuten, auf welchem die Aufgabe in Zukunft voraussichtlich zu lösen sein wird.

Zu den folgenden Versuchen wurde die durch trockene Destillation der Weinsäure erhaltliche, bei  $112^{\circ}$  schmelzende und optisch inactive Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure) benutzt. Sämmtliche bisher ge-

---

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 25, 1796 (1892), man vergleiche auch die Mittheilung über Terpene in diesem Hefte, Seite 234.