

Mengen hängen von den Versuchsbedingungen ab. Bei raschem Hinzufügen von Zinkstaub, darauf folgendem Filtriren und Versetzen mit Wasser erhält man den letztgenannten Körper; bei langsamem Hinzufügen von zwei Atom-Gew. Zinkstaub zu einem Mol.-Gew. *p*-Nitrobenzaldehyd, in der Kälte, erhält man vorwiegend den ersten Körper. Wenn man im letzten Fall noch 2 Atom-Gew. Zinkstaub mehr benutzt, erhält man den rothen, unlöslichen Körper, anstatt des ersten. Die Reaction verläuft auch ähnlich, wenn man eine Lösung von *p*-Nitrobenzaldehyd in Alkohol mit Zinkstaub und dann mit Essigsäure oder mit Salzsäure versetzt.

Der rothe Körper ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Er zersetzt sich, unter Verpuffen, ohne vorhergehendes Schmelzen. Durch Oxydation mit Eisenchlorid liefert er *p*-Nitrosobenzaldehyd und *p*-Azoxybenzaldehyd. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die oben erwähnte Formel dieses Körpers.



Versetzt man 2 g *p*-Nitrobenzaldehyd, in Eisessig gelöst, mit 2 g Zinkstaub, ohne Kühlung, so findet eine heftige Reaction statt. Wenn man die Reaktionsmasse mit Wasser und Kaliumbichromat versetzt und der Dampfdestillation unterwirft, so erhält man 0.6 g *p*-Nitrosobenzaldehyd. Die Ausbeute ist nach dieser Methode besser als die nach den früher beschriebenen. Mit der Ausarbeitung der obigen Methode bin ich noch beschäftigt.

Der *m*-Nitrobenzaldehyd verhält sich, wie bei seiner allgemeinen Aehnlichkeit mit der *p*-Verbindung zu erwarten war, analog.

University Place (Neb., U. S. A.), am 6. Januar 1903.

155. J. H. Wigner: Ueber die Nitrate des Mannits und Dulcits.
(Eingegangen am 15. Januar 1903).

Den Nitraten des Mannits hat man bis in die neueste Zeit linein wenig Aufmerksamkeit geschenkt, nachdem bereits 1864 Tichanowitsch¹⁾ eine Reihe von Analysen des Hexanitrats veröffentlicht und aus Letzterem zwei bis dahin unbekannte niedrigere Nitrate dargestellt hatte. Er nitrirte den Mannit nach der damals allgemein üblichen Methode durch Lösen in gekühlter Salpetersäure und Eintragen dieser Lösung in Schwefelsäure. Es entstand hierbei ein bei 72° schmelzendes Product, welches auf die Formel eines Hexanitrates stimmende Analysenzahlen ergab. Die grosse Differenz jedoch zwischen dem

¹⁾ Zeitschr. für Chemie, 1864, 482.

von Tichanowitsch beobachteten Schmelzpunkt und den Angaben späterer Autoren¹⁾, sowie auch noch andere, weiter unten zu erwähnende Thatsachen, scheinen jedoch darauf hinzudeuten, dass die betreffende Substanz keineswegs rein war. Durch Einwirkenlassen von trockenem Ammoniak auf den in Aether suspendirten Nitrokörper gelang es Tichanowitsch, einen Theil der Nitrogruppen abzuspalten; aus den so entstehenden Producten isolirte er eine bei 79^o schmelzende Verbindung, deren Analyse auf die Formeln $C_6H_9O_{16}N_5$ und $C_{12}H_{16}O_{31}N_{10}$ ($= 2 C_6H_9O_{16}N_5 - H_2O$) ziemlich gleich gut stimmende Werthe ergab. Die erstere, der Abspaltung nur einer Nitrogruppe entsprechende Formel erschien jedoch wahrscheinlicher, und Tichanowitsch nahm daher mit ziemlicher Sicherheit an, dass ihm die Darstellung eines Mannitpentanitrats gelungen sei; diese Annahme ist seitdem allgemein gemacht worden, obwohl augenscheinlich kein weiterer Beweis zu ihrer Stütze erbracht worden ist.

Ich hatte nun vor kurzem bei Gelegenheit der Darstellung einiger pharmakologischer Präparate Veranlassung, mir die Hexanitrats des Mannits und Dulcits, sowie die entsprechenden Pentanitrats, von welchen bisher nur das Mannitderivat beschrieben war, herzustellen. Im Anschluss hieran schien es mir von Interesse zu sein, den Ursachen der verschiedenen Angaben über die Schmelzpunkte der betreffenden Substanzen nachzuforschen, im besonderen zu prüfen, ob diese Differenzen durch die Gegenwart einer fremden, schwer zu entfernenden Beimischung erklärt werden könnten. Ferner wollte ich mich von der Richtigkeit der Tichanowitsch'schen Angabe überzeugen, dass das Mannithexanitrat sich in feuchtem, nicht aber in trockenem Zustande bei 100^o rasch zersetzt, während das Dulcithexanitrat bereits zwischen 30^o und 45^o zerfällt. Schliesslich bemühte ich mich noch, eine bessere Darstellungsmethode des Pentanitrats aufzufinden, da die Vorschrift von Tichanowitsch mir nicht gerade gute Ausbeute geliefert hatte.

Abgesehen von anderen experimentellen Ergebnissen, habe ich gefunden, dass unter den gewöhnlich bei der Nitrirung des Mannits innegehaltenen Bedingungen stets ein gewisser Betrag des Pentanitrats entsteht, welcher genügt, um den Schmelzpunkt des Productes sehr erheblich herabzudrücken; doch beobachtete ich nie, selbst bei den noch nicht umkrystallisirten Präparaten, eine bereits bei 72^o eintretende Verflüssigung. Als Darstellungsmethode des Pentanitrats ist die directe Nitrirung jedoch nicht brauchbar. Zwar kann man durch Vermindern der Salpetersäuremenge im Nitrirgemisch den relativen Gehalt des Products an Pentanitrat stark erhöhen, doch bildet sich in vorwiegender

¹⁾ Die Lage des Schmelzpunktes wird verschieden angegeben; nach Sokoloff, diese Berichte 12, 698 [1879], schmilzt das Präparat erst bei 112—113^o.

Menge unter allen Umständen das Hexanitrat. Veränderungen der Stärke des Nitrirgemisches sind überdies von grossem Einfluss auf die Gesamtausbeute; bei Verwendung eines zu schwachen Gemisches kann ein erheblicher Theil des Mannits überhaupt der Nitrirung entgehen. Eine erhebliche Verbesserung der Arbeitsmethode von Tichanowitsch wurde in einem Ersatz des Ammoniaks durch Pyridin gefunden. Erstere Base wirkt auf das Hexanitrat theilweise wie kaustisches Alkali ein und giebt unter Abspaltung von Salpetersäure Veranlassung zu tiefergreifenden Zersetzungen; das Pyridin dagegen zeigt diese unangenehme Nebenwirkung nicht, sodass man mit seiner Hülfe nahezu quantitative Ausbeuten erzielen kann. Dulcitantnitrat liess sich auf demselben Wege gewinnen.

Experimenteller Theil.

I. Einwirkung der Wärme auf Mannit- und Dulcit-Hexanitrat.

Eine gewisse Menge von bei 112—113° schmelzendem, gut getrocknetem Mannithexanitrat wurde 15 Minuten auf 99—100° erhitzt. Irgend welche Veränderungen des Materials liessen sich hierbei nicht wahrnehmen, jedoch war der Schmelzpunkt um 1° gesunken. Als noch weitere 30 Minuten erhitzt wurde, zeigte sich zwar ebenfalls keine Veränderung des Aussehens, doch begann die Substanz jetzt bereits bei 104° zu sintern und schmolz bei 109°. Demnach tritt eine (allerdings nur geringe) Zersetzung auch beim Erhitzen des trocknen Nitrats ein. Bei Anwendung von feuchter Substanz ist, meinen Beobachtungen zu Folge, die Zersetzung keineswegs eine grössere. Ich habe mehrere Proben von Rohproducten durch Erhitzen auf dem Wasserbade getrocknet, jedoch in jedem Falle nach dem Umkrystallisiren zufriedenstellende Ausbeuten an reinem Hexanitrat erzielt; irgend welche sichtbare Veränderung war hierbei niemals wahrzunehmen. Als in ähnlicher Weise eine Probe von Dulcithexanitrat einige Tage auf 40° erwärmt wurde, war ebenfalls keine Veränderung zu beobachten, und auch der Schmelzpunkt blieb unverändert¹⁾.

II. Darstellung von Mannitpentanitrat durch directes Nitriren von Mannit.

Die bei einer Darstellung von Mannithexanitrat durch Nitriren von 20 g Mannit mit einem Gemisch von 100 g rauchender Salpetersäure und 200 g Schwefelsäure gewonnenen alkoholischen Mutterläugen wurden mit Wasser verdünnt, bis nahezu die Gesamtmenge des Hexanitrats auskrystallisirt war, dann wurde das Filtrat bis auf ein kleines Volumen eingedampft und von neuem verdünnt. Hierbei schied sich in

¹⁾ Vergl. Béchamp, Jahresber. 1860, 522.

geringer Menge eine Substanz aus, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt des Pentanitrat zeigte. Bei einem zweiten Versuch, bei welchem eine Salpetersäure von spec. Gew. 1.42 verwendet wurde, war die Ausbeute an Krystallen eine grössere. Für eine weitere Reihe von Versuchen mit veränderten Mengen von Salpeter- und Schwefel-Säure mögen die folgenden Beispiele als typisch gelten, obwohl in keinem Falle eine zufriedenstellende Ausbeute an Pentanitrat erzielt werden konnte.

20 g Mannit ergaben mit 60 ccm Salpetersäure der Dichte 1.42 und 135 ccm Schwefelsäure 25 g eines Rohproductes mit dem Schmp. 80–82°. Durch Umkrystallisiren liessen sich hieraus 2.5 g Pentanitrat gewinnen; der Rest war Hexanitrat.

Bei Verwendung von 20 g Mannit, 35 ccm Salpetersäure der Dichte 1.50 und 135 ccm Schwefelsäure betrug die Gesamtausbeute nur 3.6 g. Das Product sinterte bei 77°, zeigte aber keinen bestimmten Schmelzpunkt. Es war ebenfalls ein Gemisch der beiden Nitrate, doch war die Gesamtausbeute nur äusserst gering (etwa $\frac{1}{11}$ der normalen)

III. Einwirkung von Pyridin auf Mannithexanitrat.

Das Mannithexanitrat löst sich in Pyridin mit äusserster Leichtigkeit; werden kleine Mengen des Nitrats in einem Kölbchen mit der 6-fachen Menge Pyridin überschichtet, so gehen sie sofort in Lösung. Nach kurzem Stehen steigt die Temperatur des Gemisches merklich an; kühlt man das Gefäss nicht ab, so kann diese Temperatursteigerung schliesslich einen Punkt erreichen, bei welchem sich die Umsetzung mit äusserster Heftigkeit und unter Entwicklung grosser Mengen nitröser Dämpfe vollzieht. Nach dem Erkalten überlässt man das Gemisch über Nacht sich selbst und giesst am anderen Morgen den hellgelb gefärbten Gefässinhalt in Wasser. Das sich hierbei ausscheidende Oel erstarrt bald. Das so gewonnene Rohproduct verflüssigt sich bei etwa 80°; mehrfach aus Alkohol + Wasser oder Benzol + Ligroin umkrystallisirt, bildet es farblose Krystalle, welche dieselben charakteristischen Formen aufweisen, wie das auf den oben beschriebenen beiden Wegen bereitete Mannitpentanitrat. Der Schmelzpunkt aller drei Producte war derselbe; er lag nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 81–82° (Tichanowitsch: 79°) und änderte sich nicht, als Gemische der verschiedenen Substanzen verwendet wurden.

0.1080 g (mittels Pyridin dargestellter) Subst.: 13.9 ccm N (0°, 760 mm).

Ber. N 17.19. Gef. N 17.30.

Ein weiterer Beweis für die Identität der drei Substanzen liegt in der Thatsache, dass alle drei bei der Verseifung mit alkoholischem Kali unter den gleichen Bedingungen dieselbe Menge Nitrit abspalten.

Die Bestimmungen wurden nach dem Frankland'schen Verfahren¹⁾ unter Benutzung eines Lunge'schen Nitrometers mit Compensationsrohr ausgeführt.

I. und II. sind Producte verschiedener Darstellungen nach Tichanowitsch; III. war durch directe Nitrirung, IV. mittels Pyridin erhalten worden.

I.	0.1000 g	Sbst.:	11.8	ccm	N	(0°, 760 mm):	N als Nitrit = 7.4 pCt.
II.	0.0803	»	»	»	»	»	; N » » = 7.3 »
III.	0.0522	»	»	»	»	»	; N » » = 7.5 »
	0.1686	»	»	»	»	»	; N » » = 7.3 »
IV.	0.0881	»	»	»	»	»	; N » » = 7.6 »

Mannithexanitrat liefert dagegen bei der Verseifung 10.7—11 pCt. seines Gewichtes an Stickstoff in Form von Nitrit.

Die eben beschriebene Methode giebt zwar eine ausgezeichnete Ausbeute an Mannitpentanitrat, doch hält es schwer, die letzten Spuren Pyridin aus dem Product zu entfernen. Es ist deshalb empfehlenswerther, das Hexanitrat in einem indifferenten Solvens zu lösen, und dann etwas mehr als die berechnete Menge Pyridin hinzuzufügen. Ich bin schliesslich bei folgender Darstellungsmethode stehen geblieben: Das rohe Hexanitrat, wie man es bei der Nitrirung direct nach dem Waschen erhält, wird auf porösem Thon getrocknet und, ohne vorher umkrystallisirt zu werden, in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst. Dann giebt man etwa $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Pyridin hinzu, erhitzt die Lösung 1 Std. am Rückflusskühler zum Sieden und dampft, damit die Zersetzung sicher zu Ende geht, den grösseren Theil des Alkohols ab. Hierauf wird die dunkelgefärbte Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen und das Ganze mit Aether extrahirt. Durch mehrfaches Waschen des ätherischen Auszuges mit Wasser lassen sich der Ueberschuss des Pyridins, sowie gefärbte Beimengungen fast völlig entfernen. Nach ein- bis zwei-maligem Umkrystallisiren erscheint der Rückstand der ätherischen Lösung ungefärbt und fast völlig rein. Die Ausbeute beträgt 80—90 pCt. der theoretischen, und eine Prüfung der Mutterlauge, sowie der gefärbten wässrigen Auszüge liess erkennen, dass Nebenproducte nur in sehr geringer Quantität vorhanden waren. Die Bildung eines Tetranitrates, wie sie Tichanowitsch bei Verwendung von Ammoniak beobachtet hat, war nicht festzustellen.

Das Mannitpentanitrat ist in den gebräuchlichen organischen Solventien, mit Ausnahme des Ligoëns, leicht löslich, und zwar weit leichter löslich als das Hexanitrat. 1 Th. Pentanitrat löst sich in ungefähr 3000 Th. Wasser von 15°; die Lösungen in diesem und an-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 53, 364.

deren Mitteln zeigen starke Tendenz, lange Zeit übersättigt zu bleiben.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach der Landsberger'schen Methode, und zwar nach der von Walker und Lumsden¹⁾ angegebenen Modification, unter Verwendung von Aether als Lösungsmittel ausgeführt. Die Resultate stimmten mit den für die Formel eines Pentanitrats berechneten Zahlen überein.

1.3335 g Subst.:	Vol. d. Lösung	Erhöhung des Siedepunktes	Mol.-Gew.
	13.5 ccm	0.61 ⁰	417
	15.5 »	0.56 ⁰	396
	17.7 »	0.53 ⁰	368
	24.3 »	0.40 ⁰	354
	25.6 »	0.39 ⁰	344

Mittel 376.

Ber. für: $C_5H_9O_{16}N_5$ Mol.-Gew. 407, $C_{12}H_{16}O_{31}N_{10}$ Mol.-Gew. 796.

Versuche, die Stellung der Hydroxylgruppe zu ermitteln, sind in Angriff genommen, jedoch noch nicht zu Ende geführt. Die Darstellung einer Acetyl- und Benzoyl-Verbindung gelang bisher noch nicht. Aus kochendem Acetylchlorid kann das Pentanitrat unverändert umkrystallisirt werden.

IV. Nitrate des Dulcits.

Dulcithexanitrat kann auf dem gleichen Wege wie das Mannit-Derivat gewonnen werden; sein Schmelzpunkt wurde zu ungefähr 95 pCt. bestimmt. Pyridin wirkt auf diesen Körper weit weniger leicht ein als auf Mannithexanitrat. Als die Pyridinlösungen bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieben, oder die alkoholische, mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Pyridin versetzte Lösung gekocht wurde, liess sich fast keine Veränderung wahrnehmen. Es wurde deshalb zur Beschleunigung der Umsetzung die Lösung in reinem Pyridin angewärmt; hierbei zeigte es sich, dass die Reaction schon bei mässiger Temperatur mit grosser Heftigkeit eintreten kann. Das Product wurde in gewohnter Weise abgeschieden und gereinigt. Nach dreimaligem Umlösen aus Alkohol und Wasser sinterte es bei ungefähr 71⁰ und schmolz bei ca. 75⁰; es bildete rein weisse Gruppen von Nadeln, die dem Mannitpentanitrat sehr ähnlich, jedoch weniger gut ausgebildet waren. Auch in den allgemeinen Eigenschaften ist es diesem Körper verwandt; beide zeigen denselben intensiv bitteren Geschmack und üben eine gleich starke, physiologische Wirkung aus. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali giebt das Dulcithexanitrat ungefähr 8.2 pCt. Stickstoff als Nitrit ab, d. h. etwas weniger als die Hälfte

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 73, 502 [1898].

seines gesammten Stickstoffgehaltes; Dulcithexanitrat lieferte hierbei 10.9 pCt., also etwas mehr. Dulcitantitrat ist leicht löslich in Aceton, Aether, Alkohol, Benzol, ziemlich wenig in Ligroin und sehr wenig löslich in Wasser.

0.1583 g Sbst.: 0.1019 g CO₂, 0.0345 g H₂O. — 0.0964 g Sbst.: 13.2 ccm N (0°, 760 mm).

C₆H₉O₁₆N₅ Ber. C 17.69, H 2.19, N 17.19,
Gef. » 17.56, » 2.42, » 17.20.

Wie ich feststellte, reducirt keines dieser beiden Nitate Fehling'sche Lösung¹⁾ in irgend wie erheblichem Maasse — wenigstens nicht stärker als die Mannitnitrate, welche, wie Marshall und ich²⁾ ermittelten, bei 10 Min. langem Kochen $\frac{1}{28}$, bei 30 Min. langem Kochen $\frac{1}{10}$ der von der gleichen Menge Glucose unter denselben Bedingungen reducirten Kupfermenge zur Abscheidung bringen. Wie ich glaube, wird man deshalb nicht daran zweifeln dürfen, dass diese Substanzen einfache Salpetersäureester der zugehörigen Alkohole sind.

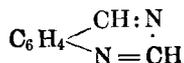
Department of Materia Medica, University of St. Andrews.

156. S. Gabriel: Ueber das Chinazolin.

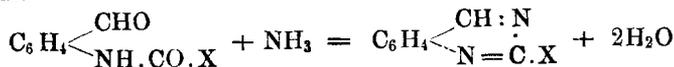
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. Februar 1903.)

Während Abkömmlinge des Chinazolins (Phenmiazins)



bereits in grosser Zahl dargestellt und eingehend untersucht worden sind, ist die Grundsubstanz selber noch unbekannt. Allerdings liegt bereits eine kurze, aber, wie aus dem Späteren hervorgeht, nicht zutreffende Beschreibung dieser Base von A. Bischler und M. Lang³⁾ vor. Die genannten Forscher versuchten nämlich, das Diazin nach einem von A. Bischler aufgefundenen allgemeinen Verfahren zu gewinnen, welches darauf beruht, dass sich Säurederivate von *o*-Amidobenzaldehyden (resp. *o*-Amidoketonen) mit Ammoniak nach dem Schema



¹⁾ Vgl. Vignon und Gerin, Compt. rend. 133, 641—643 [1901].

²⁾ Marshall und Wigner, Proceed. chem. Soc. 18, 32, 33 [1902].

³⁾ Diese Berichte 28, 2917 [1895].