

Nitroverbindungen reagiren mit alkylirten Magnesiumhalogeniden träge; während Nitrosobenzol vorerst wenig erquickliche Producte gab, habe ich aus Nitrosodimethylanilin eine krystallisirte, gelbe Base erhalten können, die, in Essigsäure unlöslich, mit Mineralsäuren prächtig carminrothe Salze giebt. Die Untersuchung darüber ist ebenfalls noch im Gange.

399. J. Herzig und J. Pollak: Brasilin und Hämatoxylin.

(Eingegangen am 25. Juni 1903.)

Vor einiger Zeit haben wir<sup>1)</sup> über ein von Hrn. Vouk dargestelltes Dinitrotetramethylhämatoxylin berichtet, wobei hauptsächlich die Untersuchung des Abbaues dieser Verbindung vorbehalten wurde. Seither ist die Einwirkung von Kali auf diese Verbindung studirt worden, und es konnte nachgewiesen werden, dass dabei ein in Alkali löslicher und unlöslicher Theil erhalten wird. Letzterer erwies sich, wie bei den Mononitroderivaten des Trimethylbrasilons und Tetramethylhämatoxylin als ein Gemenge zweier Verbindungen von der Zusammensetzung  $C_9H_{11}NO_4$  (Schmp.  $118^{\circ}$ ) und  $C_{18}H_{20}N_2O_8$  (Schmp.  $206^{\circ}$ ), welche bekanntlich von Kostanecki<sup>2)</sup>, sowie von Perkin<sup>3)</sup> als 6-Nitrohomoveratrol und 4.5.4'.5'-Tetramethoxyl-2.2'-dinitrodibenzyl erkannt wurden. Der in Alkali lösliche Theil wurde der angesäuerten Lösung mit Aether entzogen und bleibt als ein mit braunrother, harziger Schmiere verunreinigtes, krystallinisches Product zurück. Dieser Rückstand wird aus Eisessig umkrystallisirt, und es gelingt so, eine in gelblichen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung zu erhalten, deren Schmelzpunkt constant bei  $215-217^{\circ}$  liegt. Wie die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz zeigt, liegt ein Körper von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{12}O_7$  vor.

0.2238 g Subst.: 0.4208 g  $CO_2$ , 0.0885 g  $H_2O$ . — 0.2311 g Subst. nach Zeisel: 0.4243 g AgJ.

$C_{11}H_{12}O_7$ . Ber. C 51.56, H 4.68,  $OCH_3$  24.21.

Gef. » 51.27, » 4.43, » 24.25.

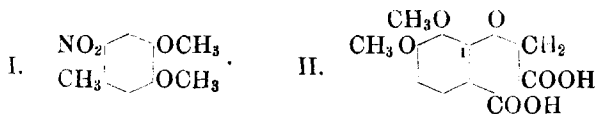
Eine gleich zusammengesetzte Verbindung haben Perkin und Yates<sup>4)</sup> durch Oxydation des Tetramethylhämatoxylin mit Kaliumpermanganat erhalten, deren Schmelzpunkt bei  $214-215^{\circ}$  angegeben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 399 [1903]      <sup>2)</sup> *ibid.* 35, 2608 [1902].

<sup>3)</sup> Proc. Roy. Soc. 18, 147 [1902]; Journ. Chem. Soc. 81, 1040 [1902].

<sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. 81, 235 [1902].

wird. Mit Rücksicht auf die Uebereinstimmung im Schmelzpunkt und auch in den sonstigen Eigenschaften ist an der Identität beider Substanzen nicht zu zweifeln, und es entstehen demnach beim Abbau des Dinitrotetramethylhämatoxylons einerseits 6-Nitrohomoveratrol (I), andererseits 2-Carboxy-5.6-Dimethoxyphenoxyessigsäure (II),



Es liegt hier der erste Fall des Abbaues eines Brasilin- oder Hämatoxilin Derivates vor, in welchem sämtliche Kohlenstoffatome (C<sub>16</sub>) erhalten bleiben. Was die Ausbeute an den beiden Producten betrifft, so ist sie an beiden Resten ziemlich gleich und kommt dem Betrage von 50 pCt. der theoretisch geforderten Menge zwar sehr nahe, übersteigt denselben aber niemals.

In Bezug auf die Eliminirung der zweiten Nitrogruppe macht die Erklärung des Vorganges keine Schwierigkeiten; jedenfalls aber muss dieser Rest an einem der beiden Kohlenstoffatome vorhanden gewesen sein, welche die beiden Carboxylgruppen der 2-Carboxy-5.6-Dimethoxyphenoxyessigsäure liefern

Bei Gelegenheit des Studiums der Zersetzung des Dinitroderivates haben wir merkwürdige, interessante Beobachtungen gemacht, die in gleicher Weise für die Mononitroderivate Geltung haben. Alle diese Verbindungen lösen sich in verdünnten Alkalien, wie schon bekannt, mit rothvioletter Farbe in der Kälte auf. Diese Farbenerscheinung erinnert rein äusserlich an die Beobachtungen von Lobry de Bruyn und V. Meyer bei den Polynitroverbindungen. Die Färbung verschwindet in unserem Falle vollkommen beim Verdünnen mit viel Wasser und tritt beim neuerlichen Versetzen mit Kalilauge wieder auf. Offenbar findet beim Verdünnen vollkommene Hydrolyse der gebildeten Alkaliverbindung statt. Aus diesen gefärbten oder entfärbten Lösungen erhält man beim Ansäuern, dem Schmelzpunkte nach zu schliessen, die ursprünglichen Substanzen wieder ausgefällt. Wir gedenken nun diese Lösungen in der Richtung der Alkylierbarkeit noch weiter zu untersuchen. Beim Erwärmen dieser verdünnten, gefärbten Lösungen tritt aber ein Punkt ein, wo die Lösung gelbbraun gefärbt ist und ein weiterer Zusatz von Aetzkali keine Färbung mehr verursacht. Beim Ansäuern scheidet sich dann die ursprüngliche Substanz nicht mehr aus. Diese so vollzogene Zersetzung der Nitrokörper geht aber jedenfalls in einem andern Sinne vor sich als der von Kostanecki, sowie Perkin bei den Mononitroverbindungen, von Vouk beim Dinitroderivat studirte Abbau, indem hier sich kein Körper bildet, welcher alkalionlöslich wäre. Eine äusserlich ähnliche Zersetzung

haben in der Kälte beim Nitrotrimethylbrasilon schon Gilbody und Perkin<sup>1)</sup> beobachtet und wollen sie genauer studiren. Mit Rücksicht hierauf werden wir die Sache nicht weiter verfolgen und bemerken vorläufig nur, dass wir bei dieser Zersetzung die Bildung der *p*-Methoxyacetylsäure constatiren konnten.

Wir haben seinerzeit<sup>2)</sup> berichtet, dass  $\beta$  Trimethylbrasilon, mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt, einen Körper von der Zusammensetzung eines Oxims liefert. Wir können heute weiterhin mittheilen, dass auch das Nitrotrimethylbrasilon mit Hydroxylaminchlorhydrat reagirt. Die Einwirkung geht genau so vor sich, wie beim Trimethylbrasilon beschrieben wurde, aber die Ausbeute ist quantitativ nicht so befriedigend. Die beim Verdünnen der alkoholischen Lösung sich ausscheidende Masse ist klebrig und muss mit Benzol ausgekocht werden, wobei ein krystallinischer Rückstand resultirt. Dieser liefert, aus Alkohol umkrystallisirt, einen in kleinen, gelblichen Nadeln krystallisirenden Körper, dessen constanter Schmelzpunkt bei 159—162° liegt. Die Substanz wurde im Vacuum getrocknet.

0.2419 g Sbst.: 0.4793 g CO<sub>2</sub>, 0.1102 g H<sub>2</sub>O. — 0.1787 g Sbst. nach Zeisel: 0.3016 g AgJ. — 0.2513 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 741 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Ber. C 54.28, H 4.74, N 6.67, OCH<sub>3</sub> 22.14.

Gef. » 54.04, » 5.04, » 6.53, » 22.26.

Das oben in Bezug auf die Färbung der verdünnten, alkalischen Lösungen der Nitroderivate Gesagte gilt auch für das Oxim. Ausserdem zeigt aber das Oxim noch eine sehr charakteristische Reaction, indem es bei der Behandlung mit Salzsäure in alkoholischer Lösung das Nitroproduct nahezu quantitativ regeneriren lässt. Die so erhaltene Verbindung krystallisirt aus Eisessig in gelblichen, langen Nadeln, zeigt den constanten Schmp. 222—225° und liefert bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1612 g Sbst.: 0.3334 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O. — 0.2362 g Sbst.: 7.2 ccm N (26°, 743.5 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>9</sub>. Ber. C 56.30, H 4.69, N 3.46.

Gef. » 56.41, » 4.95, » 3.45.

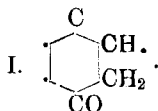
Beim Trimethylbrasilonoxim gestaltet sich diese Reaction nicht so einfach, insofern das Trimethylbrasilon und das Trimethyldehydrobrasilin bei Gegenwart von Salzsäure in der Wärme nicht beständig zu sein scheinen. Immerhin halten wir das Verhalten des Nitrotrimethylbrasilonoxims in Verbindung mit der Bildung der Oxime überhaupt für sehr bemerkenswerth, weil in der Literatur ein sehr interessanter Analogiefall vorliegt. Kostanecki<sup>3)</sup> hat nämlich nachge-

1) Journ. Chem. Soc. 81, 1050 [1902]. Fussnote.

2) Diese Berichte 36, 398 [1903].

3) Diese Berichte 33, 1483 [1900].

wiesen, dass die Passivität des  $\gamma$ -Pyronringes gegen Hydroxylamin aufgehoben wird, sobald der Pyronring in einen Dihydropyronring (I) übergeht und wir es mit einem Flavanonderivat zu thun haben.



Bei den Flavanonen geht die Oximbildung, wie in unserem Falle, schon mit dem Hydroxylaminchlorhydrat vor sich und ausserdem wird von diesen Oximen berichtet, dass sich die Flavanone mit starker Salzsäure in alkoholische Lösung regeneriren lassen.

Mit dem weiteren Studium der beschriebenen Oxime ist Hr. Galtzenstein beschäftigt und wird seinerzeit darüber berichten.

Wien, I. chem. Univ.-Laboratorium.

#### 400. W. Bonsdorff: Beiträge zur Kenntniss von Metallammoniakhydroxyden.

(Eingegangen am 25. Juni 1903.)

Eine Abhandlung von H. Euler über Silberammoniakbasen, die in Heft 9 dieser Berichte erschienen ist, veranlasst mich, eine kurze vorläufige Mittheilung zu machen über eine seit längerer Zeit im Gange befindliche Untersuchung, die ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Abegg unternommen habe.

Ich habe die complexen Ammoniakhydroxyde von Kupfer, Nickel, Zink, Cadmium und Silber auf folgenden Wegen untersucht:

##### I. Potentialmessungen.

Um die Complextypen zu bestimmen, wurden Potentialmessungen gemacht, die nach der Methode von Bodländer<sup>1)</sup> zur Berechnung verwerthet wurden, ähnlich wie dieser Forscher es für Silberammoniaksalze gethan hat.

Durch diese Messungen wurde bis jetzt constatirt, dass der Molekularcoefficient des Ammoniaks im Cadmiumammoniakhydroxyd das

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 39, 607 [1902].