

340. J. J. Fox:

Die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Helianthin.

(Eingegangen am 23. Mai 1908.)

Vor einiger Zeit bemerkte ich gelegentlich, daß Helianthin als Indicator bei Anwesenheit warmer verdünnter Salpetersäure völlig unbrauchbar ist. Nach einigem Stehen verschwand die Farbe des Helianthins und konnte durch Abkühlen oder Alkalisieren nicht wieder hergestellt werden. Anscheinend hatte das Helianthin eine tiefgreifende Zersetzung erlitten; ich habe daher die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf den genannten Indicator sowohl in der Hitze wie in der Kälte geprüft.

Wird Methylorange (10 g) mit Wasser zu einem Brei verrieben und mit verdünnter Salpetersäure (40 ccm Salpetersäure, spez. Gewicht 1.42, mit Wasser bis 400 ccm aufgefüllt) versetzt, so bemerkt man bei gelindem Erwärmen, daß die rote Farbe sehr bald einer gelben Platz macht. Während der Reaktion beobachtet man Entwicklung nitroser Dämpfe, die Einwirkung geht jedoch glatt vonstatten. Hört die Reaktion auf, so verdünnt man bis auf einen Liter und läßt über Nacht stehen. Am nächsten Tage wird der gelbe Niederschlag abgenutscht, in der Regel werden 4 g erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und Alkohol schmilzt die Verbindung (gelbe Nadeln) bei 176° (unkorr.), die Analyse stimmt mit der Formel eines Dinitro-mono-methylanilins.

0.1448 g Sbst.: 0.2251 g CO₂, 0.0477 g H₂O. — 0.1088 g Sbst.: 20.0 ccm N (16°, 771 mm).

C₇H₇O₄N₃. Ber. C 42.69, H 3.55, N 21.32.

Gef. » 42.40, » 3.66, » 21.60.

Ein Vergleich mit dem nach Norton und Allen¹⁾ durch Nitrieren von Acetmethylanilid hergestellten 2.4-Dinitromethylanilin (Mischprobe, Schmp. 175—176°) ergab die volle Identität beider Präparate. Dieselbe Substanz ist auch von Leymann²⁾, van Romburgh³⁾, Bamberger und Dietrich⁴⁾, sowie Stoermer und Hoffmann⁵⁾ dargestellt worden.

Die merkwürdige Abspaltung einer Methylgruppe machte es dringend notwendig, daß man, um jede Täuschung zu vermeiden, die Reinheit des Ausgangsmaterials prüfte. Es wurde daher der Versuch

¹⁾ Diese Berichte 18, 1995 [1885]. ²⁾ Diese Berichte 15, 1234 [1882].

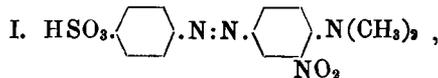
³⁾ Rec. trav. chim. 8, 273 [1889]. ⁴⁾ Diese Berichte 30, 1254 [1897].

⁵⁾ Diese Berichte 31, 2529 [1898].

mit Helianthin aus durch Essigsäureanhydrid gereinigtem Dimethylanilin wiederholt, jedoch mit genau demselben Resultat. Daß die andere Hälfte des Moleküls in eine Diazoverbindung durch Salpetersäure übergeführt wird, kann leicht bewiesen werden. Läßt man die verdünnte Salpetersäure auf Helianthin in der Kälte einwirken (? Geruch nach Formaldehyd), so scheidet sich zwar etwas langsamer, aber schon in krystallisiertem Zustande, das Dinitromethylanilin aus. Wird das letztere abfiltriert, so zeigt das Filtrat sofort starke Kuppung mit alkalischem β -Naphthol.

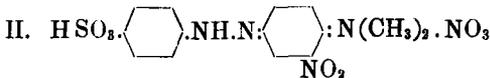
Die Abspaltung einer Methylgruppe ist um so bemerkenswerter, als Pinnow und Schuster¹⁾ durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Dimethylanilin das Dinitrodimethylanilin erhielten, während Schmidt durch Spaltung des Helianthins mittels rauchender Salpetersäure denselben Körper und Diazosulfanilsäure erhalten hat²⁾. Es kann wohl diese Abspaltung nur durch die chinoide Struktur erklärt werden.

Betrachtet man die Reaktion zwischen Salpetersäure und Helianthin, so ist die intermediäre Bildung eines Mononitrohelianthins (I.),



wohl denkbar; dasselbe würde kaum mehr basische Eigenschaften besitzen. Von Salpetersäure wird eine chinoide Konfiguration begünstigt; ist die Säure konzentriert, so kann diese unter Bildung eines Nitrats II geschehen.

Zerfällt die Substanz weiter, so entsteht Dinitrodimethylanilin, wie Schmidt beobachtet hat. Ist aber die Säure verdünnt, so ist wegen der geschwächten Basizität der Dimethylaminogruppe Salzbildung (selbst innere) kaum zu erwarten, und da die Rückverwandlung in die Azoform durch die Säure gehemmt wird, so muß die Abspaltung der Nitratgruppe mit der einer Methylgruppe verbunden sein:



(resp. seine Zersetzungsprodukte).

¹⁾ Diese Berichte 29, 1053 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 38, 3201 [1905].

Der weitere Zerfall der Substanz in Diazosulfanilsäure und Dinotromethylanilin entspricht der Zersetzung des hypothetischen Bromamins aus chinoidem 3.5.4'-Tribrom-4-oxyazobenzol unter dem Einfluß von Bromwasserstoff.

East London College, London University.

341. Emil Abderhalden und Markus Guggenheim:
Berichtigung zu: Synthese von Polypeptiden. XV. Derivate
des 2.5-Dijod-*l*-tyrosins¹⁾.

In Anlehnung an die Angaben von Henry L. Wheeler und George S. Jamieson (Amer. Chem. Journ. **33**, 365 [1904]) haben wir die Jodgorgosäure als 3.5-Dijodtyrosin, $C_6H_3[CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH]^1(OH)^1 J_2^{3,5}$, aufgefaßt. Versehentlich ist in der genannten Arbeit 2.5- statt 3.5- angeführt. Es muß also heißen: Derivate des 3.5-Dijod-*l*-tyrosins.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1237 [1908].

Berichtigungen.

Jahrgang **41**, Heft 2, S. 412, 166—173 mm v. o.: Die hier abgedruckten Analysenzahlen gehören zum *O*-Acetat des *p*-Toluolhydrazo-eugenols auf S. 413.

- » **41**, » **2**, S. 413, 47 mm v. o. lies: *p*-Chlorbenzolhydrazo-eugenols« statt »*p*-Chlorbenzolazo-eugenols«.
- » **41**, » **2**, S. 414, 36 mm v. o. lies: $C_{18}H_{19}O_2N_2Br$ statt
 $ C_{18}H_{19}O_2N_2Br_2$ «.
- » **41**, » **6**, S. 1056, 81 mm v. o. lies: » $C_{14}H_{11}ONBr_2$ « statt
 $ C_{17}H_{11}ONBr_2$ «.
- » **41**, » **6**, S. 1056, 178 mm v. o. lies: »*p*-Xylidins« statt »*p*-Toluidins«.
- » **41**, » **8**, S. 1709, 84 mm v. o. lies: »98°« statt »78°«.
- » **41**, » **8**, S. 1709, 96 mm v. o. lies: » $C_7H_{12}O_3$ « statt » $C_7H_{12}O_4$ «.
- » **41**, » **8**, S. 1709, 99 mm v. o. lies: » $C_7H_{12}O_4$ « statt » $C_7H_{12}O_3$ «.