

452. Carl Taage: Ueber Nitrosalicylaldehyde und
Nitrocumarine.

(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in dem letzten Hefte dieser Berichte erschienene Arbeit von W. v. Miller über Nitrosalicylaldehyde veranlaßt mich die Resultate einer von mir im Laboratorium des Pharm. chem. Instituts zu Marburg ausgeführten Untersuchung im Nachstehenden kurz mitzutheilen. Die bezügliche Arbeit habe ich im Anfang dieses Semesters der Philosoph. Facultät zu Marburg als Inauguraldissertation eingereicht.

Ich nitrierte den Salicylaldehyd entweder durch vorsichtiges Eintragen in rauchende Salpetersäure unter Eiskühlung oder durch Kochen mit verdünnter Säure. In beiden Fällen entstand nebenbei noch Nitrosalicylsäure; durch Behandeln des Reactionsproductes mit Wasserdämpfen oder mit Natriumbisulfit konnte dieselbe entfernt werden. Es lagen zwei Nitrosalicylaldehyde vor, welche getrennt wurden durch die verschiedene Krystallisationsfähigkeit ihrer Baryumsalze oder ihr eigenartiges Verhalten gegen Natriumbisulfit. Der höher schmelzende (125°) Aldehyd bildete mit Baryumhydroxyd 6 oder 3 Moleküle Wasser enthaltende gelbe Flitter, welche sich aus der zweiten Krystallisation ergaben, während zuerst orangefarbige Krystalle mit 2 Molekülen Wasser ausgeschieden wurden als Baryumsalze eines bei 107° schmelzenden Aldehyds. Die Natriumsulfitverbindung des Aldehydes vom Schmelzpunkt 125° war fest; diejenige mit dem vom Schmelzpunkt 107° krystallisierte nicht. Zur Feststellung ihrer Constitution wurden die beiden Aldehyde, der höher schmelzende in neutraler, der andere in alkalischer wässriger Lösung, mit Kaliumpermanganat oxydiert. Der erstere ergab eine Nitrosalicylsäure vom Schmelzpunkt $227 - 228^{\circ}$ ($\text{COOH} : \text{OH} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 5$), der letztere eine solche vom Schmelzpunkt 126° ($\text{COOH} : \text{OH} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 3$).

Ausser den Baryumsalzen wurden noch dargestellt die Silber-, Calcium-, Kupfer- und Bleiverbindungen, welche aber nicht einheitlicher Natur waren. Charakteristisch ist das Verhalten beider Aldehyde gegen das Fischer'sche Phenylhydrazinreagens. In Essigsäure gelöst ergiebt der hochschmelzende Aldehyd einen braunen Körper, der nach verschiedenmaligem Reinigen durch Aetheralkohol bei 186° schmilzt, während die entsprechende Verbindung mit dem anderen Aldehyd den Schmelzpunkt 165° aufweist.

Die Amidirungsversuche misslangen sämmtlich.

Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in stark salzaurer Lösung bildet sich ein amorpher, schwefelhaltiger, gelber Körper. —

Alle Versuche, die Synthese der beiden Aldehyde aus den entsprechenden Nitrophenolen zu erzielen waren in verschiedenartigster Weise angestellt worden, aber von Erfolg nicht gekrönt. —

Um zu den Nitrocumarinen überzugehen, durchforschte ich das darüber schon vorliegende Material und constatirte zwischen den älteren Angaben und meinen Ergebnissen einige Unterschiede. Das durch directe Nitrirung mit rauchender Salpetersäure erhaltene Nitrocumarin hatte den Schmelzpunkt 183° . Durch Reduction mit Eisensulfat und Ammoniak entstand ein bei 161° schmelzendes Amidocumarin, welches ein schönes wasserlösliches Platinsalz lieferte.

In alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt entstand die bei 228° schmelzende Nitrosalicylsäure, und hieraus ergiebt sich die Constitution des Körpers.

Die Ueberführung des Nitrocumarins in Nitrocumarsäure gelang weder mit Hülfe von Natriumalkoholat noch durch Natronlauge; es entstanden dabei braune, nicht krystallisirbare Flocken. Bei längerem Einwirken von dampfförmigem Brom erhielt ich ein Dibromnitrocumarin vom Schmelzpunkt 271° .

Was die Synthese des Nitrocumarins aus Nitrosalicylaldehyd angeht, erwähne ich Folgendes:

Der Aldehyd (Schmelzpunkt 125°) giebt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in einer Druckflasche erhitzt einen acetylirten Nitrosalicylaldehyd vom Schmelzpunkt 112° , der sich langsam unzerstet sublimiren lässt; beim Kochen mit Wasser (Bombenrohr) spaltet sich daraus der unveränderte Aldehyd wieder ab. —

Kocht man den Aldehyd dagegen über freiem Feuer, so entsteht Nitrocumarin vom Schmelzpunkt 183° , welches ebenso, wie das durch directe Nitrirung erhaltene, beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat in Nitrosalicylsäure (Schmelzpunkt 228°) übergeht. —

Der Aldehyd vom Schmelzpunkt 107° giebt in analoger Weise behandelt einen acetylirten Nitrosalicylaldehyd, der bei 110° schmilzt, und beim Kochen mit Wasser auch unveränderten Aldehyd abspaltet.

Höher erhitzt liefert er einen Körper, der als ein Nitrocumarin angesehen werden muss, den ich aber leider aus Mangel an Material nur soweit untersuchen konnte, als ich ihn der Oxydation unterwarf und hierbei eine Nitrosalicylsäure erhielt, welche nach der Sublimation bei 145° schmolz. —

Bezüglich der Details verweise ich auf meine Inauguraldissertation, beziehungsweise auf eine spätere ausführlichere Publication.

Charlottenburg, den 1. Juli 1887.