

Einer weiteren Verallgemeinerung scheint die von uns mitgetheilte Oxydationsmethode leider nicht fähig zu sein.

Wie wir bereits früher berichteten, gelang es uns nicht, die fetten Alkohole in Gestalt der Kaliumsalze ihrer Schwefelsäure- und Phosphorsäureäther glatt zu den entsprechenden Oxyssäuren zu oxydiren. Ebenso wenig fanden wir die Erwartung bestätigt, in der Oxydation der Naphtylphosphorsäuren mittelst Permanganat eine bequeme Methode zur Darstellung der ziemlich schwer zugänglichen Oxyphthalsäuren zu finden. Es liess sich zwar die Bildung der α -Oxyphthalsäure auf diesem Wege mit Sicherheit constatiren, doch war die Ausbeute eine so geringe, dass diese Darstellungsweise einen praktischen Werth nicht besitzt.

Dass sich indessen die von uns vorgeschlagene Oxydationsmethode bei den ein- und mehrwerthigen homologen Phenolen, und zwar bei allen Stellungsisomeren derselben, durchaus mit Vortheil verwerthen lässt, glauben wir durch die von uns durchgeführten Versuche zur Genüge dargethan zu haben.

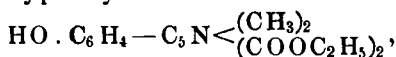
503. R. Lepetit: Ueber Pyridinderivate aus Metanitrobenzaldehyd.

(Eingegangen am 9. August.)

Wie in einer ersten Mittheilung berichtet worden ist, reagirt von den drei isomeren Nitrobenzaldehyden nur die Metaverbindung glatt mit Ammoniak und Acetessigester, während aus der Paraverbindung schwierig zu fassende und aus dem Orthokörper ausserdem noch abnorme Producte erhalten werden¹⁾. Hiermit werden noch einige der wichtigeren Derivate des durch Reduction aus dem Nitrokörper erhaltenen, bereits beschriebenen Metamidophenyllutidindicarbonsäureäthers in möglichster Kürze angeführt, während eine ausführlichere Beschreibung derselben in der *Gazetta chimica* veröffentlicht werden soll.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1338. Dieser Publication war eine kurze Beschreibung der drei Nitrobenzaldehydhydrazide angefügt, dabei aber übersehen worden, dass sich dieselben bereits durch Hrn. M. Pickel, Ann. Chem. 232, S. 232, beschrieben finden. Von Hrn. Prof. E. Fischer freundlichst hierauf aufmerksam gemacht, beile ich mich hiermit, mein Versehen zu berichtigen.

Metaoxyphenyllutidindicarbonsäureäther,

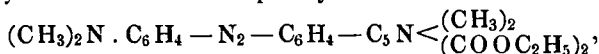


kann leicht aus dem Amidodicarbonsäureäther durch Diazotirung u. s. w. erhalten werden und bildet, aus Benzol umkrystallisirt, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 174°.

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_5$	Gefunden
N 4.1	4.3 pCt.

Azofarbstoffe aus Amidophenyllutidindicarbonsäureäther bilden sich mit der grössten Leichtigkeit durch Zusatz von aromatischen Aminen, weniger gut von Phenolen, besser von Naphtolen zur salzsauren Lösung des Diazophenyllutidindicarbonsäureäthers. Der bestcharakterisirte dieser Farbstoffe ist der

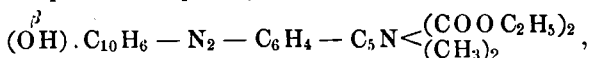
Dimethylamidobenzol-Azophenyllutidindicarbonsäureäther,



der in Gestalt flacher, feuerrother Nadeln vom Schmelzpunkt 167° aus Alkohol krystallisirt.

Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_4$	Gefunden
N 11.8	11.9 pCt.

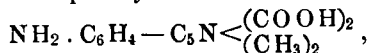
β -Naphtol-Azophenyllutidindicarbonsäureäther,



bildet aus Eisessig umkrystallisirt feine, seideglänzende, mennigrothe Nadelchen vom Schmelzpunkt 152°.

Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5$	Gefunden
N 8.8	8.7 pCt.

Metaamidophenyllutidindicarbonsäure,

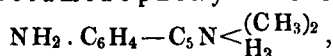


wird leicht durch Verseifung des Aethers mit alkoholischem Kali und vorsichtigen Zusatz von Salzsäure, in Form weisser, kleiner, in Wasser und Alkohol schwer löslicher Nadelchen gewonnen, die bei 238° unter totaler Zersetzung schmelzen.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
N 9.8	9.8 pCt.

Die Salze sind sämmtlich sehr leicht löslich in Wasser und daher durch Doppelzersetzung nicht zu erhalten; die Amidosäure bildet durch Diazotirung mit Aminen und Phenolen Farbstoffe, die den schon angeführten, aus dem Amidoäther erhaltenen, sehr ähnlich sind und sich ebenfalls durch geringe Echtheit gegen Säuren auszeichnen.

Metamidophenyllutidin,

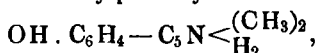


wird durch Destillation des Calciumsalzes der Amidosäure erhalten und erstarrt in der Regel als weisse, krystallinische Masse, die man am besten aus Benzol umkrystallisirt. Warzenförmige Aggregate vom Schmelzpunkt 110° .

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	78.8	78.8	— pCt.
H	7.1	7.5	— „
N	14.2	—	14.1 „

Von den Salzen sind das sehr schwer lösliche, mikrokrySTALLINISCHE, gelbe Pikrat, und das in glänzenden Nadeln krystallisirende, gegen 160° sich zersetzende Quecksilberdoppelsalz charakteristisch. Das aus dem Amidophenyllutidin durch Diazotirung erhaltene

Metaoxyphenyllutidin,

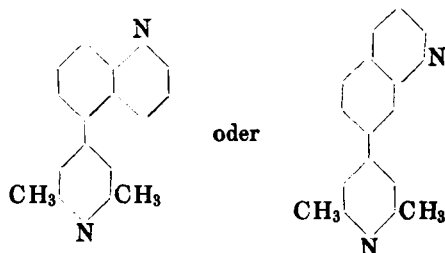


muss durch wiederholtes Auflösen in Säure und vorsichtiges Fällen mit Alkali, Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden; es schmilzt schliesslich bei 191° und bildet weisse, büschelförmige Krystallaggregate.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$		Gefunden
N	7.0	7.4 pCt.

Das Oxyphenyllutidin zeigt basische und phenolartige Eigenschaften, giebt gut krystallisirende Salze und im Gegensatz zum Oxyphenyllutidindicarbonsäureäther Doppelsalze mit Platin- und Quecksilberchlorid.

Lutidyl-Chinolyl,



entsteht durch Condensation von Amidophenyllutidin mit Nitrobenzol, Glycerin und concentrirter Schwefelsäure, neben viel humusartigen Nebenproducten. Die Base ist ziemlich umständlich zu reinigen; am

besten durch Zersetzung des schönen Golddoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff. Sie bildet rhombenähnliche, glänzende, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 107—109°.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2$	Gefunden
N 11.9	11.9 pCt.

Das Chlorhydrat und das Nitrat bilden weisse, das Platindoppelsalz orangegefärbte kleine, das Golddoppelsalz lange, goldgelbe Nadeln. Letzteres schmilzt unter Zersetzung bei 214—215°.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

504. M. Freund und W. Will: Zur Kenntniss des Hydrastins. (III.)

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXXXIV.]

(Eingegangen am 11. August.)

Verhalten des Hydrastinins gegen Kalilauge.

Wir haben bereits darauf hingewiesen¹⁾, dass, wenn man Hydrastin mit verdünnter Salpetersäure gelinde erwärmt und das Product mit Alkali fällt, eine neue Base — das Hydrastinin — in fast reinem Zustande gewonnen wird. Zur weiteren Verarbeitung wurde diese Substanz meist nur mit Wasser gewaschen und nachher getrocknet. Wir machten hierbei wiederholt die Beobachtung, dass das so gewonnene Hydrastinin sich nach längerem Stehen in eine braune, schmierige Masse verwandelte, während es sich unzersetzt aufbewahren liess, wenn man es durch Krystallisation vorher gereinigt hatte. Es stellte sich bald heraus, dass diese Zersetzung einem geringen Gehalt an Alkali zuzuschreiben war, welches durch das Waschen sich nur schwer der Substanz vollständig entziehen liess.

Diese Umwandlung, die sich in der Kälte langsam vollzieht, tritt schnell und mit grosser Leichtigkeit in der Wärme ein.

Uebersättigt man die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Hydrastin erhaltene Lösung ohne besondere Vorsichtsmaassregeln mit Kalilauge, so erleidet ein Theil des ausfallenden Hydrastinins durch die eintretende Wärme stets jene Zersetzung.

Fast augenblicklich tritt jene Reaction ein, wenn man Hydrastinin in einem Kölbchen mit einer wässerigen Lösung von Kaliumhydrat

¹⁾ Diese Berichte XIX. 2787 und XX, 88.