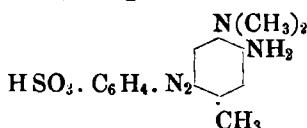


betracht der bekannten Constitution der letzteren dem aus *m*-Amido-dimethyltoluidin erhaltenen Farbstoff nachstehende Formel zukommen, also die Diazogruppe in *p*-Stellung zur Amidogruppe eingegriffen haben und in *m*-Stellung zur Dimethylamidogruppe, welche in diesem Falle keine dirigirende Wirkung ausübt:



433. R. Stoermer: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf secundäre aromatische Amine.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 14. October.)

Bekanntlich wirkt die salpetrige Säure auf secundäre und tertiäre Amine unter Einführung der Nitrosogruppe, sei es am Stickstoff oder am Kohlenstoff. Aber bei beiden Arten von Aminen kann die Wirkung eine andere werden, was besonders von den tertiären schon genauer bekannt ist, je nach der Art des Amins und je nach den Versuchsbedingungen. Gelegentlich der Darstellung des Methylphenmorpholins durch R. Stoermer und Brockerhof¹⁾ liess man zu Oxydationszwecken gasförmige salpetrige Säure auf die Base einwirken. Nach ganz kurzer Zeit der Einwirkung fiel aus der alkoholischen Lösung ein Nitronitrosamin aus, was die Veranlassung zu den nachfolgenden Versuchen wurde. Beim Studium der Literatur zeigte sich, dass eine solche nitrirrende Wirkung der Säure an Kohlenwasserstoffen²⁾ und secundären Aminen nur äusserst selten beobachtet worden ist, dass sie dagegen bei tertiären Aminen in einer ganzen Reihe von Fällen constatirt wurde. So sind von secundären Aminen, so viel ich habe finden können, nur das Tetrahydrochinaldin von Möller³⁾ und einige isomere Dimethyltetrahydrochinoline von Ferratini⁴⁾ vermittelst Salzsäure und Natriumnitrit in Nitronitrosoverbindungen übergeführt worden, ohne dass die Reaction genauer studirt worden wäre. Bei den tertiären Aminen tritt die Nitrogruppe in die Para-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1639.

²⁾ L. H. Friedburg und John A. Mandel, Am. Journ. 12, 7—12 und 54—57.

³⁾ Ann. d. Chem. 242, 314.

⁴⁾ Gaz. chim. 23 [2], 112, 122, 421.

Stellung¹⁾, wenn diese frei ist; ist sie besetzt, in die Ortho-Stellung²⁾, seltener in die Meta-Stellung³⁾ zum Stickstoff. Die Reaction ist fast ausschliesslich so angestellt worden, dass die in einer Säure gelöste Base mit überschüssigem Nitrit behandelt wurde. Was die nitrirende Wirkung der salpetrigen Säure sonst angeht, so sei kurz erwähnt die interessante und seltener beobachtete Thatsache, dass durch die Säure bezw. deren Salze in aromatischen, gebromten oder sulfonirten tertiären Aminen ein directer Ersatz von Brom oder SO₃H stattfinden kann⁴⁾.

Ich habe nun in Gemeinschaft mit den HHrn. P. Hoffmann und K. Dragendorff die von Stoermer und Brockerhof beobachtete Reaction auf die secundären Amine der Benzolreihe bezw. auf die ringförmigen secundären Amine systematisch ausgedehnt und gefunden, dass erstere alle bei längerer Einwirkung von Salpetrigsäuregas in Nitro- oder sogar Dinitro-Verbindungen übergehen. Die einkernigen heterocyclischen secundären Amine, wie das Piperidin, liefern keine Nitroverbindungen, und von den mehrkernigen nur die, welche einen Benzolkern enthalten und ausgesprochene Basen sind, also den stickstoffhaltigen Ring vollständig hydrirt enthalten; nicht also das Methylindol, wohl aber sehr leicht das Hydromethylindol. Bemerkenswerth ist der Unterschied zwischen diesen Aminen und den secundären Basen der Benzolreihe: während erstere oft schon nach Verlauf weniger Minuten in die gut kry stallisirenden Nitronitrosoverbindungen übergehen, müssen letztere oft stundenlang mit salpetriger Säure behandelt werden, um das gewünschte Resultat zu liefern. Bei diesen ist die Art und Stellung der sonst noch im System vorhandenen Gruppen von grossem Einfluss.

Nach O. N. Witt besteht bekanntlich die gasförmige salpetrige Säure aus einem Gemisch von N₂O₄ und NO. Dass die nitrirende Wirkung der Säure wohl im Wesentlichen auf der Gegenwart von N₂O₄ beruht, geht daraus hervor, dass letzteres in reinem

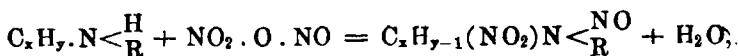
¹⁾ Grimaux und Lefèvre, Compt. rend. 112, 727—30; Hübner, Ann. d. Chem. 210, 371; Pinnow, diese Berichte 30, 2857. Hierher gehört wohl auch St. Niementowski, diese Berichte 20, 1890.

²⁾ Wurster und Schobig, diese Berichte 12, 1811; Michler und Pattinson, diese Berichte 17, 118; Rügheimer und Hoffmann, diese Berichte 18, 2982; J. Pinnow, diese Berichte 27, 3161; 28, 3041.

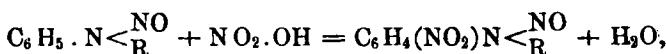
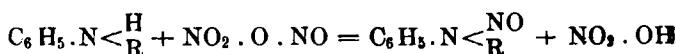
³⁾ Ed. Koch, diese Berichte 20, 2460. Wohl auch Wurster und Sendtner, diese Berichte 12, 1804.

⁴⁾ Wurster und Scheibe, diese Berichte 12, 1816; Michler und Walden, diese Berichte 14, 2176; Koch, diese Berichte 20, 2360. Die nitrirende Wirkung bei Phenolen ist auch öfters beobachtet worden. Schall, diese Berichte 16, 1901; Friedburg und Mandel, Am. Journ. 12, 7—12, 54—57; Oliveri und Tortorici, Gaz. chim. 28 [1], 305.

Zustände die gleiche Umsetzung meist noch sehr viel schneller bewirkt. Man würde danach wohl folgende Gleichung dafür annehmen können:



und in der That scheint die ausserordentlich schnelle Wirkung der salpetrigen Säure bei den ringförmigen Aminen für den gleichzeitigen Eintritt von NO und NO₂ zu sprechen. Da bei den secundären Aminen der Benzolreihe indessen fast immer intermediär die Bildung eines Nitrosamins zu constatiren ist, so kann in dieser Reihe der Vorgang vielleicht folgender sein:

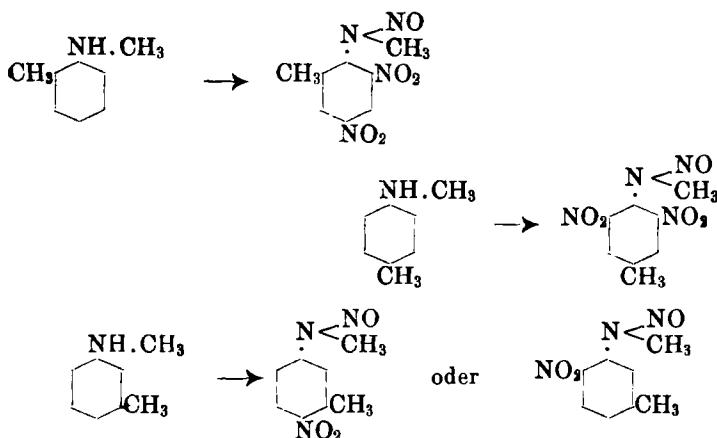


sodass die nitrirende Wirkung der salpetrigen Säure der der Salpetersäure gleichkäme. Es muss aber dem gegenüber hervorgehoben werden, dass, wie besondere Versuche beim Diphenylamin festgestellt haben, ein Nitrosamin bei Ausschluss von Wasser in einem indifferenten Lösungsmittel durch reines Stickstofftetroxyd sehr glatt und schnell in einen Nitrokörper übergeführt wird.

Die salpetrige Säure wurde für den vorliegenden Zweck immer aus As₂O₃ und roher Salpetersäure entwickelt, enthielt also ziemliche Mengen von N₂O₄. Als Lösungs- bzw. Verdünnungs-Mittel für die secundären Basen wurde, ausser Ligroin, Chloroform, Aether und Eisessig, auch Alkohol verwendet. Die besten Ausbeuten entstehen bei manchen Aminen der Benzolreihe bei Suspension in Wasser; am schnellsten erfolgt die Umsetzung meist in Alkohol, natürlich weil diese Mittel sich selbst am Process betheiligen¹⁾. Die indifferenten Lösungsmittel geben aber auch zuweilen gute Resultate, ja selbst ganz ohne Lösungsmittel bekommt man, z. B. beim Monomethylanilin, recht glatt Nitronitrosomethylanilin. Aether anzuwenden, ist nicht sehr zweckmässig, da Nebenreactionen neben her laufen; in einem Falle wurden als Oxydationsproduct des Aethers erhebliche Mengen von Oxalsäure isolirt.

Aus denjenigen secundären Aminen, welche im Benzolkern keinen Substituenten enthalten, entstehen in glatter Weise Paranitrophenylalkynitrosamine, bei den Monomethyltoluidinen verläuft die Reaction verschieden. Monomethyl-*o*- und -*p*-Toluidin liefern Dinitronitrosokörper, das Methyl-*m*-toluidin eine Mononitronitrosoverbindung:

¹⁾ O. N. Witt, diese Berichte 11, 756.



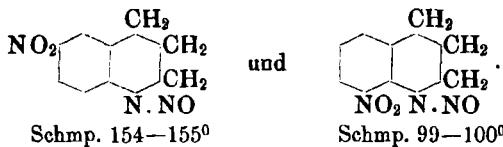
Von den methylirten Chloranilinen liefern die *o*- und die *m*-Verbindung normal eine Nitronitrosoverbindung, ebenso das *m*-Chlor-*o*-toluidin, $C_6H_3(NH \cdot CH_3)(CH_3)Cl$, Monomethyl-*p*-Chloranilin dagegen als Hauptproduct ein Dinitronitrosamin, neben einer kleinen Menge *o*-Nitromethyl-*p*-Chloranilin. Hierbei ist wohl während der Reaction in weiter unten zu erörternder Weise die Nitrosogruppe herausgespalten worden. Das Diphenylamin lieferte in alkoholischer Lösung in sehr glatter Reaction zunächst *p*-Nitronitrosodiphenylamin, eine Substanz, die direct bisher mittels salpetriger Säure nicht hat rein erhalten werden können¹⁾. Bei längerer Einwirkung in Chloroformlösung entsteht *p*-Dinitrodiphenylamin der Hauptsache nach, neben etwas Trinitrodiphenylamin.

Auch bei den secundären Aminen tritt also die Nitrogruppe in die Parastellung, und nur wenn diese besetzt, in Orthostellung zum Stickstoff. Nicht mit Sicherheit ermittelt wurde die Stellung der Nitrogruppe beim *m*-Chloranilin und *m*-Chlor-*o*-Toluidin, weil einmal eine die Nitrogruppe in die *m*-Stellung zum Chloratom dirigirende Wirkung dieses letzteren nicht ausgeschlossen erscheint, und dann, weil bei den Reductionsproducten die Diaminreactionen nicht einwandfrei auftraten.

Von besonderem Interesse waren die Nitroproducte bei den heterocyclischen basischen Ringsystemen. Tetrahydrochinolin lieferte ein Product, das nach Aussehen und Schmelzpunkt durchaus dem schon bekannten Nitronitrosotetrahydrochinolin (dargestellt aus dem Nitrosamin mit Salpetersäure) glich. Es zeigte sich aber bald, dass

¹⁾ Friedburg und Mandel, Am. Journ. 12, 7—12 u. 54—57, O. N. Witt, diese Berichte 11, 756 (nur mit Salpetersäure und Amylnitrit), Meldola, diese Berichte 11, 351.

dieses von L. Hoffmann und Königs¹⁾ beschriebene Product vom Schmp. 137—138° ein Gemisch von Isomeren darstellt, die sich durch sorgsame fractionirte Krystallisation trennen lassen. Nach den bisherigen Erfahrungen war man berechtigt, anzunehmen, dass hier eine Para- und eine Ortho-Verbindung gleichzeitig entstanden waren:



Dieses gleichzeitige Auftreten von Isomeren, das bei den Aminen der Benzolreihe auch nicht ein einziges Mal beobachtet werden konnte, hatte auch statt beim Tetrahydrotoluchinolin, Tetrahydrochin-aldin und beim Hydromethylketol. Beim Hydrophenylindol konnten Isomere nicht aufgefunden werden.

Was die Abspaltung der Nitrosogruppe anlangt, so wurde, um zu den Nitroaminen zu gelangen, fast ausschliesslich die rauchende Salzsäure mit Erfolg angewandt, da das Anilinchlorhydrat²⁾ die Bildung von Nebenproducten zuweilen zulässt. Von Interesse war es, dass bei einzelnen, in der Orthostellung zum Stickstoff nitirten, ringförmigen Basen die Nitrosogruppe sich vom Stickstoff schon beim Kochen mit Alkohol in sehr glatter Weise ablöste und so die gewünschten Nitrobasen in grosser Reinheit sich erhalten liessen. Aus dem Pararnitronitrosotetrahydrochinolin konnte die Nitrosogruppe durch Erhitzen mit Alkohol unter Druck gleichfalls abgesprengt werden.

Diese Abspaltung der Nitrosogruppe kann, wie oben schon kurz angedeutet, auch sehr glatt und durchaus vollständig durch die Salpetersäure bewirkt werden, wenn in der *p*-Stellung eine Nitrogruppe oder vielleicht ein Chloratom steht, wobei aber dann, selbst wenn man verdünnte Salpetersäure anwendet, zugleich eine Nitrogruppe in die *o*-Stellung zur Amidogruppe tritt. Hr. P. Hoffmann hat auf meine Veranlassung, um den Reactionsverlauf aufzuklären, zahlreiche Versuche angestellt; denn es schien nicht ausgeschlossen, dass zunächst eine Umlagerung der Nitrosogruppe in die *o*-Stellung im Sinne der O. Fischer-Hepp'schen Reaction³⁾ und danach erst eine Oxydation derselben zu Nitro eintrate.

In der That reicht die zur Oxydation von NO zu NO₂ nothwendige Menge (also $\frac{2}{3}$ Mol.) Salpetersäure in verdünnter Form hin, um fast die ganze Menge des *p*-Nitrophenylmethylnitrosamins,

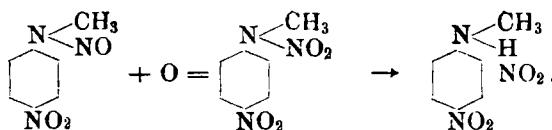
¹⁾ Diese Berichte 16, 730.

²⁾ O. N. Witt, diese Berichte 10, 1309; 11, 757; R. Henriques, diese Berichte 17, 2672.

³⁾ Diese Berichte 19, 2991; 20, 1247.

dessen man sich ausschliesslich zu diesen Versuchen bediente, in *o-p*-Dinitromethylanilin überzuführen. (Erhalten 88.2 pCt. der theoretischen Ausbeute.) Freilich konnte eine vorherige directe Umlagerung der NO-Gruppe in die *o*-Stellung im Sinne von Fischer und Hepp weder mit alkoholischer Salzsäure noch mit Schwefelsäure bewerkstelligt werden. Würde die Nitrosogruppe durch die verdünnte kochende Salpetersäure erst zu Nitro oxydiert, so würde eine Umlagerung in die *o*-Stellung nach den Untersuchungen von Bamberger¹⁾ bei Gegenwart von Mineralsäuren nichts Unerwartetes mehr haben. Begreiflicherweise liess sich unter diesen Umständen der *N*-Methylester der *p*-Nitrodiazobenzolsäure nicht isolieren.

Die zweite Möglichkeit ist die, dass die verdünnte Salpetersäure direct nitrirend wirkt, unter vorheriger oder nachfolgender Abspaltung der Nitrosogruppe. Im ersten Falle wäre nicht einzusehen, warum *p*-Nitromonomethylanilin für sich keinen Dinitrokörper liefert. Auch aus *p*-Nitromethylacetanilid wird unter den eingehaltenen Bedingungen²⁾ nur die Acetylgruppe abgespalten, ohne dass Nitrirung eintritt. Wird aber die Nitrosogruppe erst nach eingetretener theilweiser Nitrirung durch noch vorhandene Salpetersäure abgespalten, so muss dann die weitere Nitrirung durch die Bildung von Untersalpetersäure bezw. Stickstofftrioxyd erklärt werden, wobei freilich die grosse Ausbeute von 88 pCt. Dinitrokörper keine ausreichende Erklärung findet. Mir scheint die Oxydation der Nitrosogruppe zu Nitro und die Umlagerung nach Bamberger die plausibelste Erklärung für den Vorgang, also



Experimenteller Theil.

Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf secundäre Amine der Benzolreihe.

(Gemeinsam mit Paul Hoffmann.)

p-Nitronitrosomethylanilin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \swarrow \\ \text{NO} \end{smallmatrix}$.

Leitet man in die wässrige Suspension von 25 g Monomethylanilin unter starker Kühlung einen lebhaften Strom von salpetriger Säure, aus Arsenik und roher Salpetersäure entwickelt, so beginnt das in kurzer Zeit in das Nitrosamin übergehende Öl nach etwa

¹⁾ Diese Berichte 26, 490; 27, 361; 28, 401; 30, 1252.

²⁾ Für alle diese Versuche wurde immer nur $\frac{2}{3}$ Mol. Salpetersäure verwendet.

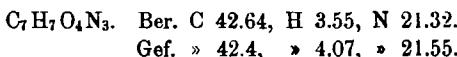
2 Stunden zu erstarren. Eine Reinigung kann man vornehmen, indem man die Masse auf Thon streicht und ölige Verunreinigungen mit wenig heißem Alkohol auszieht. Schneller verläuft die Reaction beim Lösen des Methylanilins in Alkohol; auch aus wasserfreiem Ligroin, Chloroform, Aether und Eisessig wurde der Körper leicht erhalten.

Zur Reinigung krystallisiert man aus ziemlich viel heißem Alkohol, woraus er in langen Nadeln anschiesst; aus Eisessig prachtvolle Rhomboeder von schwach gelblicher Farbe. Ausbeute bei Anwendung von Wasser oder Alkohol 70 pCt. der Theorie. Der korrigierte Schmelzpunkt, am Normalthermometer bestimmt, liegt bei 100 – 101°. Fischer und Hepp¹⁾ geben an 104°, Meldola und Salmon²⁾ 100° und Bamberger³⁾ 101—102°.



Leitet man reines Stickstofftetroxyd in eine eisgekühlte, absolut ätherische Lösung von Methylanilin und lässt nach einiger Zeit aus der dunklen Lösung den Aether verdunsten, so hinterbleiben gleichfalls Krystalle von Nitronitrosomethylanilin.

Kochen mit rauchender Salzsäure führt in *p*-Nitromethylanilin vom Schmp. 152° über. Beim Kochen mit überschüssiger Salpetersäure (1 Th. concentrirte Salpetersäure, 2 Th. Wasser) entsteht nahezu quantitativ *o*-*p*-Dinitromethylanilin. Man erwärmt so lange, bis das anfangs geschmolzene Nitronitrosamin erstarrt. Weiteres Kochen verschmiert. Aus heißem Eisessig erhält man kanariengelbe Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer. Schmp. 176—177° (corr.), Bamberger und Voss⁴⁾ 174.5—175°, Leymann⁵⁾ 178°.



Kocht man 1 g Nitronitrosamin mit 1.66 g 13.9-prozentiger Salpetersäure (2/3 Mol.-Gew.) unter häufigem Umschütteln 7 Stdn. auf dem Wasserbade, so erhält man unter Entweichen von Stickoxyden 0.96 g Dinitromethylanilin (neben 0.12 g eines schmierigen Productes), was einer Ausbeute von 88.2 pCt. der Theorie entspricht. Kocht man unter genau denselben Bedingungen 1 g *p*-Nitromethylanilin mit der entsprechenden Menge derselben Salpetersäure, so findet die Bildung des Dinitrokörpers nicht statt.

Acetyl-*p*-Nitromethylanilin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, entsteht, wenn man 5 g Nitromethylanilin mit 25 g Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr 14 Stunden auf 175° erhitzt. Man krystallisiert

¹⁾ Diese Berichte 19, 2993.

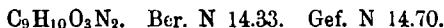
²⁾ Journ. Chem. Soc. 53, 776.

³⁾ Diese Berichte 30, 1252.

⁴⁾ Diese Berichte 30, 1257.

⁵⁾ Diese Berichte 15, 1234.

das Product zweimal aus kochendem Alkohol und erhält ein graues krystallinisches Pulver vom Schmp. 152—153°. Da der Schmelzpunkt derselbe war, wie der des nichtacetylierten Körpers, so wurde durch bekannte Reactionen der Nachweis des Acetys erbracht.

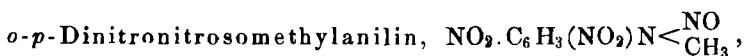


Gasförmige salpetrige Säure spaltet die Acetylgruppe ab, unter Ersatz durch die Nitrosogruppe. Kocht man den Körper mit der einem Mol.-Gew. entsprechenden Menge 13.9-prozentiger Salpetersäure, so tritt keine Nitrirung ein und das Acetyl wird abgespalten, da es in dem entstandenen Product durch die Essigesterreaction nicht mehr nachweisbar ist.

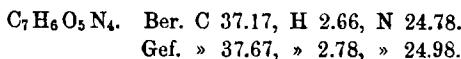
Kocht man *p*-Nitronitrosomethylanilin mit Wasserstoffsuperoxyd, so bleibt es unverändert. Dasselbe ist der Fall beim Behandeln mit alkalischer Ferricyankaliumlösung und Chromsäure-Eisessig. Eine Oxydation von NO₂ zu Nitro kann also auf diesem Wege nicht erreicht werden.

Löst man das Nitronitrosamin in einem grossen Ueberschuss von absolutem Alkohol, welcher 1½ pCt. Salzsäure enthält, so ist nach dreiwöchigem Stehen keine Veränderung eingetreten. Beim Kochen damit wird die Nitrosogruppe abgespalten. Löst man 5 g des Körpers in 200 g wasserfreiem Aether und fügt 100 ccm gesättigte, absolut alkoholische Salzsäure hinzu, so ist nach 24 Stunden keine Veränderung zu bemerken, nach vierwöchigem Stehen ist nur noch *p*-Nitromethylanilin vorhanden.

Kalte, concentrirte Schwefelsäure ist vollständig ohne Einwirkung, ebenso kochende, verdünnte.



bildet sich, wenn man 3 g des nach obigen Angaben darstellbaren Dinitromethylanilins in 20 ccm Alkohol löst, und unter Eiskühlung salzige Säure einleitet, wobei sich nach kurzer Zeit lange Nadeln abscheiden, die abfiltrirt werden. Man verdunstet das Filtrat im Vacuum und erhält so sehr gute Ausbeute; lässt man es dagegen an der Luft verdunsten, so wird immer eine gewisse Menge der Ausgangssubstanz zurückgebildet, die dann schwer von dem Nitrosamin zu trennen ist. Die Nitrosogruppe sitzt ausserordentlich locker, und wird durch alkoholische Salzsäure, durch verdünnte Salpetersäure, sowie durch heissen Eisessig schon abgespalten. Aus heissem Alkohol erhält man es in flachen, schwach gelben Nadeln vom Schmp. 85—86°.



p-Nitronitrosoäthylanilin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Der Körper wird in derselben Weise wie die Methylverbindung dargestellt. Ausbeute sehr gut. Aus heissem Alkohol lange, strohgelbe Nadeln vom Schmp. $119-120^\circ$.

Die daraus durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure erhältliche *o-p*-Dinitroverbindung, die schon verschiedentlich auf anderen Wegen dargestellt ist¹⁾, bildet blassgelbe Kryställchen vom Schmp. $113-114^\circ$. Das Nitrosamin daraus entsteht wie das obige Dinitronitrosomethylanilin und bildet goldgelbe Krystallblättchen vom Schmp. $51.5-52.5^\circ$. Die Nitrosogruppe ist ebenso leicht abspaltbar, wie bei der genannten Verbindung.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$. Ber. N 23.33. Gef. N 23.28.

Verhalten der salpetrigen Säure gegen die methylirten Chloraniline.

Was die Darstellung der drei methylirten Chloraniline anlangt, so wurde sie in der bekannten Weise durch Behandeln der primären Amine mit Jodmethyl und Reinigung über die Nitrosamine vorgenommen. Das zur Darstellung von *o*-Chloranilin nothwendige *o*-Chlornitrobenzol verdanken wir der Liberalität der Chemischen Fabrik Griesheim.

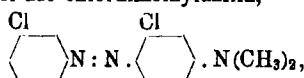
Methyl-*o*-chloranilin entsteht in guter Ausbeute und bildet eine schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit vom Sdp. $215-216^\circ$ (corr.) bei 764 mm. Spec. Gewicht bei $11.5^\circ = 1.1735$. Das Nitrosamin ist flüssig, sein spec. Gewicht bei $15^\circ = 1.266$.

Methyl-*m*-chloranilin bildet sich in erheblich geringerer Ausbeute, weil Nebenreactionen neben her laufen²⁾. Sdp. $234.5-235.5^\circ$ (corr.) bei 764 mm. La Coste und Bodewig³⁾ geben 240° an. Spec. Gewicht bei $11.5^\circ = 1.174$. Das zugehörige Nitrosamin kry stallisiert in bräunlichen Krystallblättchen vom Schmp. $34-35^\circ$.

Aethyl-*m*-chloranilin entstand wegen des Ausbleibens von Nebenreactionen in einer Ausbeute von 66 pCt. Bräunliche Flüssig-

¹⁾ Van Romburgh, Rec. 2, 104; Norton, Allen, diese Berichte 18, 1997; Hempel, Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 199.

²⁾ Als Nebenprodukte wurden zwei Körper isolirt: eine geringe Menge schwerer, in Alkohol löslicher, orangegelber Nadeln vom Schmp. $84-85^\circ$, die sich als Chlorbenzol-azo-chlordimethylanilin,



herausstellten (Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Cl}_2$ Proc. N 14.29, gef. N 14.76), etwas verunreinigt mit einer andern, in dunkelrothen Säulen krystallisirenden Substanz vom Schmp. $92-93^\circ$.

³⁾ Diese Berichte 18, 430.

keit vom Sdp. 243—244° (corr.) bei 760 mm. Spec. Gewicht = 1.120 bei 19°. Die Nitrosoverbindung ist ein Oel vom spec. Gewicht = 1.227 bei 20°.

Methyl-*p*-chloranilin. Ausbeute 15 g aus 50 g *p*-Chloranilin. Oel vom Sdp. 239—240° bei 764 mm. Spec. Gewicht = 1.169 bei 11.5°. Das Nitrosamin krystallisiert in bis 1½ cm langen Säulen vom Schmp. 51°¹⁾.

Methyl-*m*-chlor-*o*-toluidin, $\text{Cl} \cdot \overset{3}{\text{C}_6\text{H}_3}(\text{CH}_3) \cdot \overset{6}{\text{NH}} \cdot \overset{1}{\text{CH}_3}$, wurde aus dem zufällig zur Verfügung stehenden zugehörigen Nitrochlor-toluol dargestellt und ist eine anfangs farblose, später sich grünlich färbende Flüssigkeit vom Sdp. 248.5—249.5° bei 760 mm. Spec. Gewicht = 1.138 bei 19°. Das Nitrosamin ist ein Oel vom spec. Gewicht = 1.226 bei 20°.

p-Nitronitrosomethyl-*o*-chloranilin.

Man löst 5 g Methyl-*o*-chloranilin in 20 ccm Alkohol und leitet unter Eiskühlung salpetrige Säure ein. Nach einer Stunde scheiden sich reichlich Krystalle ab; man giesst in viel Wasser, neutralisiert mit Soda und filtrirt. Ausbeute nahezu quantitativ. Flache, weiss-gelbe Nadeln vom Schmp. 94.5—95.5°.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. C 38.98, Cl 16.47.
Gef. »²⁾ 38.29, » 16.25.

Kocht man die Nitronitrosoverbindung mit rauchender Salzsäure bis zur vollständigen Lösung, so erhält man bei der Neutralisation Nitrochlor-methylanilin in vollkommener Reinheit. Kleine, schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 116—117°.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 45.04, N 15.01.
Gef. »²⁾ 45.06, » 15.34.

Nitronitrosomethyl-*m*-Chloranilin

bedurfte zu seiner Gewinnung fast zweitägigen Einleitens von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung. Der Körper krystallisiert aus heißem Alkohol in prachtvollen, schwach bräunlichen Säulen, die bis 1.5 cm Länge erreichen. Schmp. 67.5—68.5°.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. C 38.98. Gef. C (nach Messinger) 38.70.

Die Nitroverbindung, mit rauchender Salzsäure gewonnen, bildet kanariengelbe Nadelchen vom Schmp. 106—107°.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 45.04. Gef. C (nach Messinger) 44.59.

¹⁾ Koch, diese Berichte 20, 2460.

²⁾ Nach Messinger; nach der üblichen Art wurde stets viel zu wenig Kohlensäure gefunden.

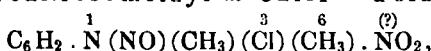
Nitronitrosoäthyl-*m*-Chloranilin

bildet sich schon nach 8-stündigem Einleiten von N_2O_3 in die alkoholische, eisgekühlte Lösung. Aus heissem Alkohol kleine, mattgelbe Nadeln vom Schmp. $72.5 - 73.5^\circ$.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. C 41.83, N 18.3.
Gef. (nach Messinger) » 42.72, » 18.59.

Die Nitroverbindung bildet gelbe Nadeln vom Schmp. $75.5 - 76.5^\circ$. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entstand eine Base, die an der Luft sehr schnell in eine schwarze Schmiere überging, sodass Diaminreactionen zwecks Ermittelung der Stellung der eingetretenen Nitrogruppe nicht ausführbar waren.

Nitronitrosomethyl-*m*-Chlor-*o*-Toluidin,



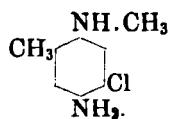
bildet sich nach sechsständigem Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung der secundären Base. Aus Alkohol kristallisiert der Körper in grossen, dicken, weissgelben Blättern vom Schmp. $80.5 - 81.5^\circ$.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. C 41.83, N 18.3.
Gef. (nach Messinger) » 41.15, » 18.54.

Die zugehörige Nitroverbindung krystallisiert aus Alkohol in feinen, intensiv gelben Nadelchen vom Schmp. $185 - 186^\circ$.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. N 13.97 Gef. N 14.15.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde ein in bräunlichen Nadeln krystallisirendes Diamin vom Schmp. 85° erhalten, das sich in saurer Lösung mit Nitrit braun färbte. In salzsaurer Lösung, mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid behandelt, lieferte es eine sehr schöne Violettfärbung, sodass man nach dieser Reaction geneigt sein dürfte, folgende Constitution für den Körper anzunehmen:



Danach wäre der Eintritt der Nitrogruppe in normaler Weise vor sich gegangen.

o-*o*-Dinitronitrosomethyl-*p*-Chloranilin

entsteht nach 14-stündigem Einleiten von Salpetrigsäuregas in die eisgekühlte alkoholische Lösung von *p*-Chlormethylanilin. Man giesst in Wasser, neutralisiert mit Soda und filtrirt ab. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol ergaben sich zwei Körper, die, da von dem einen nur sehr wenig gebildet war, durch Auslesen getrennt werden mussten.

Der Hauptmenge nach bildet sich die in mattgelbweissen, flachen Nadeln krystallisirende Dinitronitrosoverbindung vom Schmp. 99—99.5°.

$C_7H_5O_5N_4Cl$. Ber. C 32.25, N 21.5.

Gef. (nach Messinger) » 31.98, » 21.48.

Der in geringer Menge auftretende Nebenkörper krystallisiert in glänzenden, rotbraunen, sehr spitzen Pyramiden vom Schmp. 109—110°. Seine Löslichkeit in kalter, rauchender Salzsäure liess auf einen Nitrokörper schliessen, aus dem die Nitrosogruppe bereits abgespalten war. In der That stimmt der Schmelzpunkt fast genau mit dem von Bamberger und Stingelin¹⁾ dargestellten *o*-Nitromethyl-*p*-Chloranilin überein (108—109°). Die Stickstoffbestimmung ergab freilich anstatt 15.02 pCt. Stickstoff 17.97 pCt., doch konnte sie nur mit geringer Substanzmenge ausgeführt werden, die zudem wohl noch etwas mit dem stickstoffreicherem Dinitrokörper verunreinigt war.

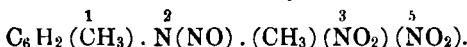
Dinitromethyl-*p*-chloranilin bildet sich leicht aus dem Nitrosokörper mit concentrirter Salzsäure und stellt sehr schöne, orange-farbene Nadeln vom Schmp. 100—100.5° dar.

$C_7H_6O_4N_3Cl$. Ber. C 36.29, N 18.14.

Gef. (nach Messinger) » 35.82, » 18.48.

Salpetrige Säure und die methylirten Toluidine.

Dinitronitrosomethyl-*o*-toluidin,



Methyl-*o*-toluidin liefert nach zweistündiger Einwirkung von salpetriger Säure den obigen Dinitronitrosokörper vom Schmp. 94—95°, der nach dem Umkrystallisiren schöne, glänzende, schwach gelb gefärbte Rhomboeder bildet.

$C_8H_8O_5N_4$. Ber. C 40.00. Gef. (nach Messinger) C 39.48.

Bestätigt wurde die dafür angenommene Constitution durch Ueberführung in den Dinitrokörper, der von Bamberger und Seitz²⁾ durch Umlagern des *N*-Methylesters der *m*-Nitrodiazo-*o*-toluolsäure bereits dargestellt war. Aus heissem Alkohol krystallisiert, bildet dieser leuchtend gelbe Nadelchen, für die der Schmp. 126.5—127.5° gefunden wurde. (Bamberger und Seitz: 128°.)

$C_8H_9O_4N_3$. Ber. C 45.50, N 19.91.

Gef. (nach Messinger) » 45.18, » 19.83.

Nitronitrosomethyl-*m*-toluidin, $C_6H_5(CH_3) \cdot N(NO) \cdot (CH_3)(NO_2)$.

Entsteht nach sechsständiger Einwirkung als allmählich erstarrendes Oel. Lange, sehr breite Krystallblätter von schwach gelblicher Farbe, Schmp. 73—74°.

$C_8H_9O_3N_3$. Ber. C 49.23. Gef. (nach Messinger) C 48.57.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1261.

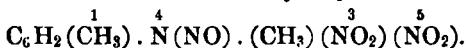
²⁾ Diese Berichte 30, 1255.

Durch Abspalten der Nitrosogruppe entsteht eine Nitroverbindung, die in derben, gelbbraunen Blättern krystallisiert und schöne blaue Oberflächenfarben zeigt. Schmp. 92—93°.

$C_8H_{10}O_2N_2$. Ber. N 16.87. Gef. N 16.98.

Durch Reduction entsteht ein schwarzes, schmieriges Product.

Dinitronitrosomethyl-p-toluidin,



Entsteht nach sechsstündiger Einwirkung in nahezu quantitativer Ausbeute. Der Schmelzpunkt lag bei 125°, wie Gattermann¹⁾, der die Verbindung zuerst dargestellt hat, angiebt. Die zugehörige Nitroverbindung bildet gelbrothe Krystalle und schmilzt, wie gefordert, bei 129—130°.

Salpetrige Säure und Diphenylamin.

p-Nitronitrosodiphenylamin, $\begin{array}{c} 1 \\ C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{array}$.

Dieser Körper, den Witt²⁾ nur vermittelst Amylnitrit und Salpetersäure rein darstellen konnte, entsteht leicht in folgender Weise.

5 g Diphenylamin, gelöst in 20—25 ccm Alkohol, werden unter Eiskühlung 20 Minuten mit Salpetrigsäuregas behandelt, wobei reichliche Krystallausscheidung stattfindet. Man giesst Alles in Wasser, neutralisiert mit Soda und erhält eine fast quantitative Ausbeute. Schmelzpunkt der fast weissen Krystalle 133—134°.

$C_{12}H_9O_3N_3$. Ber. N 17.28. Gef. N 17.63.

Lässt man etwa 3 Stunden einwirken, so entsteht eine orange-farbene krystallinische Masse, die sich schwer in Alkohol löst und zwischen 156 und 170° schmilzt. Vielleicht liegt derselbe Körper vor, den Meldola³⁾ durch Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigaure Lösung von Diphenylamin erhielt.

Der Nitronitrosokörper entsteht auch leicht, wenn man zu einer Lösung von Nitrosodiphenylamin in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff einige Tropfen reines Stickstofftetroxyd giebt und kurze Zeit stehen lässt. An den Wandungen des Gefäßes scheidet sich der Nitronitrosokörper in schönen, langen Nadeln vom richtigen Schmelzpunkt aus.

Arbeitet man in Chloroformlösung, so erfolgt nach 2 Stunden eine Ausscheidung von Krystallen, die im Wesentlichen aus

symm. p-Dinitrodiphenylamin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$,

besteht, die aber hartnäckig eine rothbraune Verunreinigung zurückhält. Schmp. 214—214.5°. Aus heissem Alkohol gelbe Nadeln mit blauem Reflex.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1487.

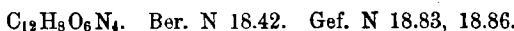
²⁾ Diese Berichte 11, 756.

³⁾ Diese Berichte 11, 351.



Bei einem anderen Versuch entstand eine geringe Menge gelber Nadeln vom Schmp. 156.5—157°. Dieser stimmt mit dem von Willgerodt¹⁾ für *unsymm.* *o-p*-Dinitrodiphenylamin angegebenen (156—157°) überein. Wegen Substanzmangel konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden.

Ausserdem konnte noch ein bei 170—173° schmelzender Körper isolirt werden, dessen Analyse auf ein Trinitrodiphenylamin hinweist.



Verdünnte Salpetersäure führt, ebenso wie salpetrige Säure, den *p*-Nitronitrosokörper in *p*-Dinitrodiphenylamin über.

Einwirkung von Salpetrigsäuregas auf heterocyclische secundäre Basen.

(Gemeinsam mit Kurt Dragendorff.)

Salpetrige Säure und Tetrahydrochinolin: Nitronitrosotetrahydrochinolin.

Ein Product, das dem von L. Hoffmann und Königs²⁾ beschriebenen durchaus ähnlich ist, bildet sich leicht, wenn man salpetrige Säure auf Tetrahydrochinolin, das mit der doppelten Menge Wasser oder noch besser mit 2½ Vol. Alkohol versetzt ist, einwirken lässt. In beiden Fällen erhält man unter Umständen sogleich ein gut krystallisirendes Product, manchmal aber ist es aus unaufgeklärten Gründen sehr stark verschmiert und dann nur mühsam zu reinigen. Oberflächlich gereinigt, besitzt es den Schmp. 137—138°. Bei dem vielfach vorgenommenen Umkristallisiren zeigte es sich aber, dass ein Gemisch zweier verschiedener Körper von gleicher Zusammensetzung vorlag, die sich durch ihre Farbe und etwas durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheiden. Aus heissem Alkohol krystallisiert leichter eine schöne, gelbe Verbindung, deren Schmp. allmählich bis auf 154—155° hinaufging, während in den Mutterlaugen eine Substanz zurückbleibt, die in braunen, derben Nadeln vom Schmp. 99—100° erhalten werden kann. Es ist somit wohl anzunehmen, dass das von Hoffmann und Königs beschriebene Product, das aus dem Nitrosamin durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure erhalten war, gleichfalls ein Gemisch dieser beiden Isomeren darstellt. Nach den allgemeinen Annahmen über Schmelzpunktregelmässigkeiten ist man berechtigt, die höher schmelzende Verbindung als die *p*-, die niedriger schmelzende als die *o*-Nitroverbindung anzusehen:

¹⁾ Diese Berichte 9, 977.

²⁾ Diese Berichte 16, 730.



Die in schönen, gelben, glänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmp. 154—155° gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_9H_9O_3N_3$. Ber. C 52.17, H 4.34, N 20.28.
Gef. » 52.44, » 3.57, » 20.63.

Die Analysen dieser Verbindungen machten erhebliche Schwierigkeiten, insbesondere die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen, sodass die Resultate manchmal viel zu wünsche übrig lassen. Die Stickstoffbestimmungen liessen sich meist bei einer vorgelegten Silberspirale ganz gut ausführen.

Die in rothbraunen Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmp. 99—100° lieferte folgende Analysenzahlen:

$C_9H_9O_3N_3$. Ber. C 52.17, H 4.34, N 20.28.
Gef. » 52.22, » 4.62, » 20.29.

Das Gemisch der Nitronitrosoverbindungen, aus dem der niedriger schmelzende Körper wegen sich bildender Verunreinigungen manchmal garnicht oder nur sehr schwer abzuscheiden war, entsteht auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine absolut ätherische Lösung von Tetrahydrochinolin, sowie in eine wässrige Suspension von reinem Nitrosamin. Reines Stickstofftetroxyd reagirt im unverdünnten Zustande sehr heftig mit Tetrahydrochinolin, weniger stürmisch beim Zugeben zu einer absolut ätherischen Lösung, oder beim Einleiten des gasförmigen Oxydes in die Base. In allen drei Fällen liessen sich die beiden Isomeren auffinden. Das Paranitronitrosamin konnte durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure nicht, wie das *p*-Nitronitroso-methylanilin, in eine Dinitroverbindung übergeführt werden; es resultirte ein Harz, das nur verunreinigtes Nitronitrosamin darstellte.

Behandelt man die beiden Isomeren mit rauchender Salzsäure so gehen sie allmählich in Lösung, und Wasser fällt dann die entsprechenden Nitroverbindungen aus.

Paranitrotetrahydrochinolin bildet dunkelgelbe Nadeln, mit bläulich-metallischem Reflex, vom Schmp. 163—164°.

$C_9H_{10}O_2N_2$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.88.

Orthonitrotetrahydrochinolin krystallisiert in leuchtend rothen Nadeln vom Schmp. 82—83°.

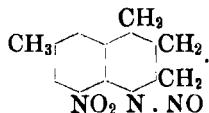
$C_9H_{10}O_2N_2$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.89.

Beide Verbindungen sind schwache Basen, die *o*-Verbindung noch schwächer, als die *p*-Verbindung; sie lösen sich in Säuren und fallen auf Zusatz von Wasser oder Soda unverändert wieder aus. Mit Natronlauge tritt meist Verschmierung ein.

Schliesst man *o*-Nitronitrosotetrahydrochinolin mit Alkohol in ein Rohr ein und erhitzt 12–15 Stunden auf 100°, so röthet sich die alkoholische Lösung und beim Verdunsten hinterbleibt die Nitroverbindung vom Schmp. 82–83°. Auch aus dem *p*-Nitronitrosokörper kann so, wenn auch schwerer, die Nitrosogruppe abgelöst werden; es ist dazu 24-stündiges Erhitzen auf 130° nothwendig. Das ungleiche Verhalten lässt sich durch die räumliche Lagerung der Nitrogruppen zur Nitrosogruppe erklären, wobei im ersten Falle wohl das Nitrosyl beweglicher wird, als im zweiten.

Salpetrige Säure und Tetrahydrotoluchinoline. *o*-Nitronitrosotetrahydro-*p*-toluchinolin.

Leitet man in die alkoholische Lösung von Tetrahydro-*p*-toluchinolin, das nach Bamberger und Wulz¹⁾ leicht rein zu erhalten ist, salpetrige Säure, so fällt nach einer halben Stunde die Nitronitrosoverbindung in schönen, gelben Krystallen aus, die nach dem Umkristallisiren aus Alkohol den Schmp. 122° haben. Da die *p*-Stellung zum Stickstoff im Benzolkern besetzt ist, so tritt die Nitrogruppe wohl zweifellos in die *o*-Stellung, sodass dem Körper diese Constitution zukommt:



Die Analyse dieser Substanz machte erhebliche Schwierigkeiten, weil es zuweilen zu kleinen Explosionen kam oder der Stickstoff in Form von Stickoxyd in das Eudiometer trat.

$C_{10}H_{11}O_3N_3$. Ber. N 19.00. Gef. N 19.06.

In der alkoholischen Mutterlauge fanden sich noch zwei Körper vor, der eine in schönen, derben, dunkelrothen, rechteckigen Tafeln mit grüner Oberflächenfarbe, der andere in schwach mattgelben, federartig zusammengesetzten, langen Nadeln krystallisirend. Der erste schmilzt bei 103–105°, der zweite bei 67°. Die dunkelrothen Krystalle stellten sich als die zu obigem Nitronitrosokörper gehörige Nitroverbindung heraus.

$C_{10}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 14.63. Gef. N 14.82.

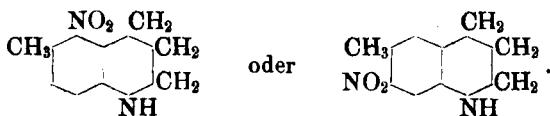
Sie konnten durch Lösen in Salzsäure und Bebandeln mit Nitrit in die Nitronitrosoverbindung vom Schmp. 122° übergeführt werden. Reinigung aus Benzol.

Der andere helle Körper vom Schmp. 67° stellt sich nach seiner Löslichkeit in Salzsäure und nach der Analyse gleichfalls als eine Nitroverbindung heraus:

$C_{10}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 14.63. Gef. N 14.86.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2067.

Leider war die Ausbeute sehr gering und trotz wiederholter Versuche gelang es nicht, mehr davon zu erhalten. Der Körper löste sich leichter in Salzsäure, als der isomere, war also eine stärkere Base, und wurde nicht durch Wasser, sondern erst durch Soda ausgefällt. Nach den Untersuchungen von Leilmann¹⁾ ist nun bei den *m*-Nitroaminen der basische Charakter durch die Nitrogruppe am wenigsten geschwächt, sodass man hier vielleicht einen der wenigen²⁾ Fälle hat, wo die Nitrogruppe bei besetzter Parastellung in Meta zum Stickstoff tritt:



Kocht man den Nitronitrosokörper vom Schmp. 122° mit Alkohol drei Stunden am Rückflusskühler, so färbt sich die zuerst gelbe Lösung allmählich tief roth, und beim Verdunsten des Alkohols hinterbleibt der reine Nitrokörper vom Schmp. 103—105°. Die Loslösung der Nitrosogruppe findet hier noch sehr viel leichter statt, als bei der entsprechenden Tetrahydrochinolinverbindung. Der durch concentrirte Salzsäure erhaltene Körper ist natürlich identisch mit diesem.

p-Nitronitrosotetrahydro-*o*-toluchinolin.

Entsteht in recht guter Ausbeute beim Einleiten von N₂O₃ in die alkoholische Lösung der nach Bamberger und Wulz³⁾ dargestellten Tetrahydroverbindung. Es bildet kleine, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 100—102°, ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht in einem Gemisch von Alkohol und Benzol.

C₁₀H₁₁O₃N₃. Ber. N 19.00. Gef. N 19.30.

Hier konnte das Auftreten von Isomeren nicht beobachtet werden. Durch Salzsäure lässt sich leicht die Nitrosogruppe abspalten, und der Nitrokörper fällt dann aus der sauren Lösung durch Wasser aus. Schwache Base, dunkelgelbe Krystalle mit schwach bläulichem, metallischem Glanz vom Schmp. 142°. Leicht löslich in Alkohol.

C₁₀H₁₁O₂N₂. Ber. N 14.63. Gef. N 15.09.

Salpetrige Säure und Tetrahydrochinaldin.

Beim Einleiten von N₂O₃-Gas in eine alkoholische Lösung der Bäse entsteht nach etwa 20 Minuten eine Nitronitrosoverbindung in citronengelben Krystallen, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol (und wenig Benzol) den Schmp. 152—153° zeigten und mit

¹⁾ Diese Berichte 17, 2719. ²⁾ Koch, diese Berichte 20, 2460.

³⁾ Diese Berichte 24, 2061.

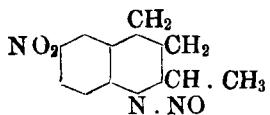
der von Möller¹⁾ beschriebenen Verbindung identisch sind. Sie sind in Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht in Aether und Benzol.



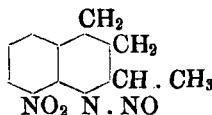
Aus der Mutterlauge liess sich noch spurenweise eine zweite isomere Verbindung vom Schmp. 105–107° isoliren, deren Krystalle etwas dunkler gefärbt waren, als die der ersten. Leider reichte die Menge nur zu einer Stickstoffbestimmung hin.



Den beiden Verbindungen dürfen folgende Formeln zukommen:



Schmp. 152–153^o.



Schmp. 105—107°.

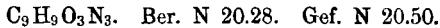
Aus der ersteren Verbindung konnte durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure leicht die NO-Gruppe abgespalten werden. Die Nitroverbindung, die bei 130—132° schmilzt, krystallisiert in dunklen, braunrothen, prachtvoll metallisch glänzenden Krystallen.



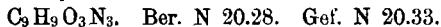
Salpetrige Säure und Hydromethylketol.

Die Hydrirung des Methylketols geschah nach der von Jackson²⁾ angegebenen Methode und lieferte die ölige Hydroverbindung in guter Ausbeute. Sdp. 227—228°.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure lässt sich die Nitro-nitrosoverbindung leicht isoliren. Sie bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 135°.



Aus der Mutterlauge konnte in kleinen Mengen ein Isomeres in dunkelgelben Krystallen erhalten werden, die nach häufigem Umkristallisieren den Schmp. 108° besaßen.



Die Isomerie ist vermutlich dieselbe wie beim Tetrahydrochinolin. Aus der höher schmelzenden Verbindung konnte leicht der zugehörige Nitrokörper vom Schmp. 82° gewonnen werden, der in braunen, schönen Metallglanz zeigenden Nadeln krystallisierte.



Salpetrige Säure und Hydrophenylindol.

Das Hydrophenylindol wurde nach den Angaben von E. Fischer und Schmidt³⁾ aus α -Phenylindol mit Zink und Salzsäure, noch besser fast mit Zinn und Salzsäure dargestellt und zeigte sogleich den

¹⁾ Ann. d. Chem. 242, 314.

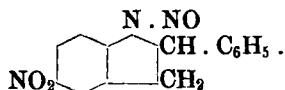
²⁾ Diese Berichte 14, 883.

³⁾ Diese Berichte 21, 1075.

richtigen Schmp. 46°. Salpetrige Säure bildet damit in alkoholischer Lösung leicht eine Nitronitrosoverbindung, die in hellgelben, blitzenden Krystallen vom Schmp. 160° erhalten werden kann.

$C_{14}H_{11}O_3N_3$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.67.

Ein Isomeres konnte nicht aufgefunden werden; ebenso wenig liess sich die Nitroverbindung gewinnen, weil das mit rauchender oder alkoholischer Salzsäure gewonnene Product stets unrettbar verschmierte. Die Constitution ist wohl folgende:



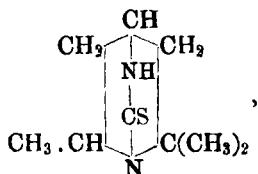
Rostock, October 1898.

434. R. Stoermer: Zur Bildung condensirter Kerne mit Paraverkettung.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 14. October.)

Nach den Versuchen von Ladenburg¹⁾ und Feist²⁾ gelingt es nicht, in einem Ringsystem zwischen zwei paraständigen Atomen direct eine Verknüpfung herbeizuführen, während Harries³⁾ aus Aminotrimethylpiperidin eine Verbindung folgender Constitution erhalten haben will:



was von Ladenburg bestritten wird.

Einen kleinen Beitrag zu der Frage, der für mich dasselbe Ergebniss, wie die Versuche von Ladenburg und von Feist, gehabt hat, kann ich in dem Verhalten des nunmehr endlich rein dargestellten Piperidoacetaldehydes geben. Dieser Körper schien mir für diese Frage von besonderer Bedeutung, weil er wegen seiner Reactionsfähigkeit geeignet erschien, eine Paraverkettung in folgendem Sinne zuzulassen:

¹⁾ Diese Berichte 30, 1586, 3043.

²⁾ Diese Berichte 30, 1982.

³⁾ Ann. d. Chem. 294, 336.