

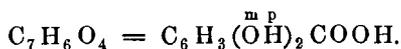
## 26. Kaeta Ukimori Matsmoto: Ueber Abkömmlinge der methy- lirten Protocatechusäuren.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborät. CCCLIV.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Juli 1877 von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. F. Tiemann <sup>1)</sup> über einige Derivate der Dimethylprotocatechusäure und der Vanillinsäure berichtet. Ich habe auf Veranlassung des genannten Herrn das Studium der methyilirten Protocatechusäuren fortgesetzt und stelle im Folgenden die Resultate zusammen, welche ich bei dieser Untersuchung erhalten habe. Um einen möglichst vollständigen Ueberblick über die Abkömmlinge der fraglichen Verbindungen geben zu können, habe ich auch die Ergebnisse, welche sich bei den Untersuchungen anderer, in gleicher Richtung arbeitender Forscher herausgestellt haben, kurz angedeutet.

### Protocatechusäure



Zunächst erlaube ich mir, daran zu erinnern, dass die Protocatechusäure, welche das Ausgangsmaterial für die Synthese aller der im Nachstehenden beschriebenen Verbindungen bildet, als eine in der Para- und Metastellung hydroxylierte Benzoësäure angesprochen werden muss, da sie sowohl aus der Paroxybenzoësäure und ihren Derivaten (Sulfoxoxybenzoësäure, Jodparoxybenzoësäure, Sulfoanissäure, Bromanissäure <sup>2)</sup> als auch aus der Metoxybenzoësäure (Sulfometoxybenzoësäure <sup>3)</sup> dargestellt werden kann und da mit dieser Auffassung das Verhalten und die Eigenschaften aller bis jetzt aus der Protocatechusäure direct oder indirect erhaltenen Verbindungen, welche nachweislich von dieser Säure noch abzuleiten sind, im Einklang stehen. So zeigt z. B. der von Reimer und Tiemann <sup>4)</sup> aus Brenzcatechin synthetisirte Protocatechualdehyd keine der für die Abkömmlinge des Salicylaldehyds so charakteristischen Eigenschaften (Reaction mit Alkalilauge und Ammoniak), was nach den vorliegenden Beobachtungen der Fall sein würde, wenn der Protocatechualdehyd ein in der Orthostellung zur Aldehydgruppe (COH) stehendes Hydroxyl enthielte. Aus der sich so ergebenden Constitution der Protocatechusäure darf man schliessen, dass die beiden Phenolhydroxyle derselben, sowie des sich davon ableitenden Brenzcatechins zu einander in der Orthostellung stehen und dass sich zwei verschiedene monomethylierte Protocatechusäuren bilden

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 937.

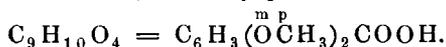
<sup>2)</sup> v. Barth, Ann. Chem. Pharm. CLIX, 230.

<sup>3)</sup> Ibid.

<sup>4)</sup> Diese Berichte IX, 1269.

werden, jenachdem der Wasserstoff in dem einen oder anderen Phenolhydroxyl der Protocatechusäure durch Methyl ersetzt wird. Sowohl die beiden verschiedenen Monomethylprotocatechusäuren, Vanillinsäure und Iovanillinsäure, als auch die durch Einführung von Methyl in beide Phenolhydroxyle der Protocatechusäure entstehende Dimethylprotocatechusäure (Veratrinsäure) sind dargestellt<sup>1)</sup>.

#### Veratrinsäure (Dimethylprotocatechusäure)



Die Dimethylprotocatechusäure ist zuerst von Graebe und Borgmann<sup>2)</sup> durch Oxydation von Methyleugenol mittelst chromsauren Kaliums und Schwefelsäure dargestellt und als Dimethoxybenzoëssäure beschrieben worden. Später hat Koelle<sup>3)</sup> dieselbe Verbindung durch Methylierung der Protocatechusäure gewonnen, jedoch ohne auf die Identität der auf verschiedenen Wegen entstandenen Säuren hinzuweisen. Dieses hat Tiemann<sup>4)</sup> gethan, dessen Versuche durch die gleichzeitig von Erlenmeyer und Wassermann<sup>5)</sup> ausgeführte Untersuchung der Oxydationsproducte des Aethyleugenols etc. bestätigt worden sind. Einige Salze der Dimethylprotocatechusäure, sowie das daraus durch Kohlensäureabspaltung entstandene, allem Anschein nach allerdings nicht absolut reine Dimethylbrenzcatechin sind von Koelle beschrieben worden. Eine Vorschrift zur Darstellung von Dimethylprotocatechusäure aus Methyleugenol<sup>6)</sup> durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganats haben Tiemann und ich<sup>7)</sup> angegeben. W. Körner<sup>8)</sup> endlich hat die Identität der Dimethylprotocatechusäure und der aus den Samen von *Veratrum sabadilla* dargestellten Veratrinsäure nachgewiesen. Es ergibt sich aus dieser Untersuchung ferner, dass die aus der Veratrinsäure durch Kohlensäureabspaltung ent-

<sup>1)</sup> Ich habe Hrn. Matsmoto veranlasst, in der obigen Mittheilung die Namen: Veratrinsäure, Vanillinsäure und Iovanillinsäure, statt der schwerfälligen, alle Componenten wiedergebenden rationellen Bezeichnungen, zu gebrauchen, weil nach meiner Ansicht von der unendlich grossen Anzahl der synthetisch darstellbaren Kohlenstoff-Verbindungen diejenigen das grösste Interesse beanspruchen dürfen, welche im Zusammenhange mit in der Natur vorkommenden organischen Verbindungen stehen, und es demnach angezeigt erscheint, derartige Substanzen durch besondere, die soeben erwähnten Beziehungen soweit als möglich andeutende Namen auszuzeichnen.

Ferd. Tiemann.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLVIII, 282.

<sup>3)</sup> Ibid. CLIX, 240.

<sup>4)</sup> Diese Berichte VIII, 514.

<sup>5)</sup> Berichte d. Bayr. Akademie 1875, 114. Ann. Chem. Pharm. CLXXIX.

<sup>6)</sup> Bei dieser Gelegenheit bemerke ich, dass Methyleugenol, welches durch Schütteln seiner ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge von anhaftendem Eugenol vollständig befreit ist, bei 244—245° und nicht bei 237—239° siedet, wie vielfach angegeben wird.

<sup>7)</sup> Diese Berichte IX, 937.

<sup>8)</sup> Ibid. IX, 582.

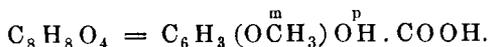
stehende, bisher Veratrol genannte Verbindung Dimethylbrenzcatechin ist. Die Dimethylprotocatechusäure ist aus dem soeben angeführten Grunde im Folgenden als Veratrinsäure bezeichnet worden. Der Schmelzpunkt der vollständig reinen Veratrinsäure liegt etwas abweichend von früheren Angaben (Graebe und Borgmann 179—180°, Koelle 170—171°) bei 174—175°. Koelle, wie auch Graebe und Borgmann haben die Veratrinsäure krystallwasserfrei erhalten; nach Beckett und Alder Wright<sup>1)</sup> soll die durch Methyliren der Isovanillinsäure dargestellte Dimethylprotocatechusäure 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Diese Widersprüche klären sich dadurch auf, dass die Veratrinsäure sich je nach den während der Krystallisation obwaltenden Bedingungen bald krystallwasserhaltig, bald krystallwasserfrei abscheidet. Das letztere ist der Fall, wenn sie aus concentrirten, wässerigen Lösungen krystallisirt, deren Temperatur mehr als 50° beträgt. Diejenigen Krystalle aber, welche aus einer stark verdünnten Lösung anschieszen, nachdem die Temperatur derselben unter 50° gesunken ist, enthalten 1 Mol. Krystallwasser, wie die folgende Bestimmung in einem so dargestellten Präparat zeigt:

| Berechnet für                  | Gefunden. |
|--------------------------------|-----------|
| $C_9H_{10}O_4 + 1 \text{ aq.}$ |           |
| 8.47 pCt.                      | 9.50 pCt. |

Das Krystallwasser ist durch Trocknen bei 100° leicht auszutreiben.

1 Theil Dimethylprotocatechusäure löst sich in 160—165 Theilen Wasser von 100° und 2100—2150 Theilen Wasser von 14°.

#### Vanillinsäure



Die Vanillinsäure, eine der beiden durch die Theorie angezeigten Monomethylprotocatechusäuren, ist zuerst von Tiemann<sup>2)</sup> unter den Oxydationsproducten des Coniferins aufgefunden und von Tiemann und Reimer<sup>3)</sup> durch Zuckerabspaltung aus der Zuckervanillinsäure dargestellt worden. Sie entsteht ferner durch langsame Oxydation ihres Aldehyds, des Vanillins<sup>4)</sup> und ist von Tiemann und Nagai auch durch Oxydation von Aceteugenol<sup>5)</sup>, Acetferulasäure<sup>6)</sup> und von Acethomovanillinsäure<sup>7)</sup> erhalten worden. Die Vanillinsäure

1) Chem. Soc. J. 1876. I, 164.

2) Diese Berichte VIII, 509.

3) Ibid. VIII, 515.

4) Ibid. 1123.

5) Ibid. IX, 52, 419.

6) Ibid. IX, 420.

7) Ibid. X, 203.

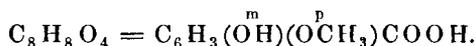
wird durch mehrstündiges Digeriren mit Salzsäure<sup>1)</sup> bei 150—160<sup>o</sup> in Chlormethyl und Protocatechusäure zerlegt und ist durch Methylierung leicht in Dimethylprotocatechusäure (Veratrinsäure) überzuführen. Tiemann und Reimer<sup>2)</sup> haben dieselbe endlich aus der Veratrinsäure durch partielle Entmethylierung wieder dargestellt.

Die Salze der Vanillinsäure sind von Tiemann in der zuletzt citirten Abhandlung kurz beschrieben worden.

Die reine Vanillinsäure schmilzt bei 207<sup>o</sup> und löst sich nach Versuchen, welche Tiemann und Nagai<sup>3)</sup> angestellt haben, in 39—40 Theilen Wasser von 100<sup>o</sup> und 850—860 Theilen Wasser von 14<sup>o</sup>.

Die Vanillinsäure muss, wie Tiemann und Mendelsohn<sup>4)</sup> gezeigt haben, als metamethoxylierte Paroxybenzoësäure angesprochen werden, da sie sich von der meta- und parahydroxylierten Benzoësäure (Protocatechusäure) ableitet und sich bei der Chloroformreaction genau wie Paroxybenzoësäure verhält. Mit dieser Auffassung steht eine noch nicht veröffentlichte Beobachtung von Tiemann und Nagai im Einklang, dass nämlich der Aldehyd der Vanillinsäure bei der Essigsäureanhydrid-Natriumacetat-Reaction in Acetofenylsäure übergeht, ohne dass gleichzeitig eine cumarinartige Verbindung entsteht. Dem genau analog verhält sich der Paroxybenzaldehyd, welcher unter gleichen Bedingungen ausschliesslich in Acetoparacumarsäure umgewandelt wird.

#### Isovanillinsäure



Nach der soeben erläuterten Constitution der Vanillinsäure ist die damit isomere Monomethylprotocatechusäure, für welche ich den Namen Isovanillinsäure vorschlage, als paramethoxylierte Methoxybenzoësäure anzusprechen. Diese Verbindung ist zuerst von Matthiessen und Forster<sup>5)</sup> aus Hemipinsäure dargestellt und *in dubio* als Methylhypogallussäure bezeichnet worden. Später haben Reimer und Tiemann<sup>6)</sup> die Isovanillinsäure durch partielle Methylierung der Protocatechusäure, sowie neben Vanillinsäure durch partielle Entmethylierung der Veratrinsäure erhalten. Beckett und Alder Wright<sup>7)</sup> endlich haben nachgewiesen, dass die bei höherer Temperatur unter dem Einflusse von Salzsäure aus Hemipinsäure ent-

1) Diese Berichte VIII, 512.

2) Ibid. VIII, 514.

3) Ibid. X, 211.

4) Ibid. IX, 1278.

5) Journ. Chem. Soc. (II) I, 342; Ann. Chem. Pharm. Suppl. II, 337.

6) Diese Berichte VIII, 514.

7) Journ. Chem. Soc. 1876, 164.

stehende Verbindung mit der aus Methylnorhemipinsäure durch Kohlensäureabspaltung sich bildenden Säure und der Methylhypogallussäure von Matthiessen und Forster identisch ist und als Monomethylprotocatechusäure angesprochen werden muss. Die von Beckett und Alder Wright beschriebene Substanz ist ihren Eigenschaften nach identisch mit der aus Protocatechusäure synthetisch dargestellten Isovanillinsäure.

Ich habe mich bemüht, günstige Bedingungen für die Bereitung dieser Verbindung aufzufinden.

Wenn man 1 Mol. Protocatechusäure mit 2 Mol. Kaliumhydrat und 2 Mol. Jodmethyl unter Zusatz von etwas Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre bei 150—170° digerirt, resultirt ein Gemisch von protocatechusaurem, veratrinsaurem und isovanillinsaurem Methyläther; dagegen wird der Methyläther der Vanillinsäure, wie schon Tiemann und Reimer gefunden haben, unter diesen Bedingungen nicht gebildet. Man verdampft den Methylalkohol, wäscht den Rückstand mit Wasser und schüttelt ihn in ätherischer Lösung zur Trennung der entstandenen, verschiedenen Verbindungen von einander mit kalter, verdünnter Kalilauge. Diese nimmt die Methyläther der Protocatechusäure und Isovanillinsäure, welche noch saure Eigenschaften besitzen, auf und lässt den veratrinsauren Methyläther im Aether zurück. Die alkalische Lösung wird zur Verseifung der darin vorhandenen zusammengesetzten Aether erhitzt und nach dem Erkalten angesäuert, wodurch Isovanillinsäure ausfällt, während die löslichere Protocatechusäure in der Mutterlauge zurückbleibt. Die auf dem angegebenen Wege erhaltenen Ausbeuten waren jedoch meist nur geringe.

Besser ist mir die partielle Entmetbylirung der Veratrinsäure gelungen. Zu dem Ende wurden je 2 Gramm Veratrinsäure mit 75 Cubikcentimeter verdünnter Salzsäure (1 Theil Salzsäure von 1.20 Vol. Gew. auf 2 Theile Wasser) 4—5 Stunden bei 160—170° in einer zugeschmolzenen Röhre digerirt. Die Zersetzung ist beendet, wenn die sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten ausscheidenden Krystalle durchsichtig erscheinen; solange sie ein mattweisses Aussehen haben, sind noch grössere Mengen unzersetzter Veratrinsäure vorhanden. Die nach Verjagung des grössten Theiles der Salzsäure zurückbleibende Krystallmasse wird zur Abtrennung von gleichzeitig entstandener Vanillinsäure und Protocatechusäure wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Die so dargestellte Isovanillinsäure ist noch mit kleinen Mengen unzersetzter Veratrinsäure gemischt. Zur Entfernung der letzteren wird sie durch zwei- bis dreistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid in ihr Acetylderivat übergeführt. Giesst man das bei diesem Prozesse erhaltene Reactionsproduct in Wasser und kocht, bis Alles in Lösung gegangen ist, so scheidet sich die weiter unten beschriebene Acetisoivanillinsäure im reinen Zustande ab, während etwa vorhandene un-

zersetzte Veratrinsäure in dem essigsäurehaltigen Wasser gelöst bleibt. Durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge lässt sich aus der Acetoisovanillinsäure leicht reine Isovanillinsäure gewinnen.

Dieselbe krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen, bei 250° schmelzenden Prismen, welche von den Vanillinsäurekrystallen kaum zu unterscheiden sind. Die Isovanillinsäure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, löst sich in 155—160 Theilen Wasser von 100° und in 1650—1700 Theilen Wasser von 14°. Wässerige Lösungen derselben geben mit Eisenchlorid keine Reaction.

Die neutralen Alkalisalze der Isovanillinsäure sind in Wasser leicht löslich, das neutrale Barium-, Calcium- und Magnesiumsalz krystallisiren in weissen, in Wasser unschwer löslichen Nadeln. Aus einer Lösung des neutralen Ammoniaksalzes fällt Bleiacetat einen selbst in siedendem Wasser nahezu unlöslichen, krystallinischen, weissen Niederschlag; Silbernitrat scheidet aus derselben Lösung ein weisses Silbersalz ab, welches sich beim Erhitzen und längeren Liegen am Licht allmählich, obschon etwas langsamer als vanillinsaures Silber, schwärzt.

Im Folgenden stelle ich die Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse der drei methylyrten Protocatechusäuren zusammen:

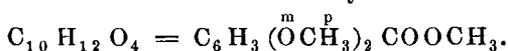
|                                | Schmelzpunkt. | Löslichkeit in Theilen Wasser |           |
|--------------------------------|---------------|-------------------------------|-----------|
|                                |               | bei 14°.                      | bei 100°. |
| 1 Th. Veratrinsäure . . . . .  | 174—175°      | 2100—2150                     | 160—165   |
| 1 - Vanillinsäure . . . . .    | 207°          | 850—860                       | 39—40     |
| 1 - Isovanillinsäure . . . . . | 250°          | 1650—1700                     | 155—160   |

Die Reinheit der zu den beschriebenen Versuchen benutzten Isovanillinsäure ist zum Ueberfluss durch eine Elementaranalyse controlirt worden.

#### Aether der methylyrten Protocatechusäuren.

Die Methyl- und Aethyläther der obigen Säuren entstehen leicht, wenn Lösungen derselben in absolutem Methylalkohol, resp. Aethylalkohol mit trockenem Salzsäuregas gesättigt werden. Nach beendigter Reaction destillirt man den grössten Theil des überschüssigen Alkohols ab und fällt die gebildeten Aether aus dem Rückstande durch Zusatz von Wasser.

#### Veratrinsaurer Methyläther



Die Verbindung wird aus der methylalkoholischen Lösung zunächst als ein Oel gefällt, welches beim Umrühren rasch erstarrt. Die gepulverte Masse wird mit verdünntem Ammoniak, später mit Wasser, gewaschen und danach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält den veratrinsauren Methyläther so in weissen, in Alkohol und

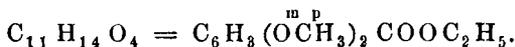
Aether leicht, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln. Die reine Verbindung schmilzt bei 59—60°, siedet um 300°, ist geruchlos und wird bei gewöhnlicher Temperatur von verdünnten Alkalien und Ammoniak nicht angegriffen.

Der veratrinsäure Methyläther ist leicht auch durch Erhitzen von 1 Mol. Vanillinsäure mit 2 Mol. Kaliumhydrat und 2 Mol. Jodmethyl zu erhalten. In diesem Falle hat man zur Abtrennung der unzersetzten Vanillinsäure und des gleichzeitig gebildeten Vanillinsäureäthers das Reactionsproduct in Aether zu lösen und diese Lösung mit verdünnter Alkalilösung zu schütteln.

Die Elementaranalyse ergab die folgenden Werthe:

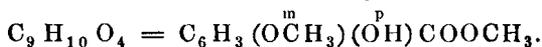
|                 |     | Theorie.    | Versuch.   |
|-----------------|-----|-------------|------------|
| C <sub>10</sub> | 120 | 61.22 pCt.  | 61.11 pCt. |
| H <sub>12</sub> | 12  | 6.12 -      | 6.33 -     |
| O <sub>4</sub>  | 64  | 32.66 -     | —          |
|                 | 196 | 100.00 pCt. |            |

#### Veratrinsaurer Aethyläther



Diese Verbindung ist schon früher von Tiemann und mir<sup>1)</sup> beschrieben worden. Dieselbe krystallisirt in Nadeln, welche bei 43—44° schmelzen, und siedet bei 295—296°.

#### Vanillinsaurer Methyläther



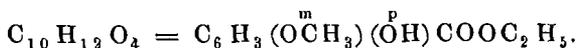
Der obige Aether wird zunächst als ein Oel erhalten, welches man nach dem Abtrennen des Wassers am besten durch Destillation reinigt. Die reine Verbindung siedet bei 285—287°; das Destillat erstarrt beim Erkalten langsam zu einer weissen Masse, welche durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen, bei 62—63° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Die Substanz ist geruchlos, in kalter verdünnter Kalilauge unverändert löslich und wird von heisser Kalilauge leicht verseift.

Bei einer Verbrennung habe ich die folgenden Zahlen erhalten:

|                 |     | Theorie.    | Versuch.   |
|-----------------|-----|-------------|------------|
| C <sub>9</sub>  | 108 | 59.34 pCt.  | 59.31 pCt. |
| H <sub>10</sub> | 10  | 5.49 -      | 5.74 -     |
| O <sub>4</sub>  | 64  | 35.17 -     | —          |
|                 | 182 | 100.00 pCt. |            |

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 942.

## Vanillinsaurer Aethyläther

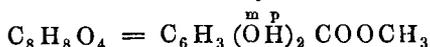


Derselbe ist von Tiemann und Mendelsohn<sup>1)</sup> bereits beschrieben worden. Seine Eigenschaften sind denen des vanillinsauren Methyläthers sehr ähnlich; er krystallisirt in feinen, bei 44° schmelzenden Nadeln und siedet bei 291—293°.

Den Methyläther der Isovanillinsäure habe ich bis jetzt nur bei der Darstellung dieser Säure aus Protocatechusäure als Oel in noch nicht völlig reinem Zustande erhalten.

Mit den beschriebenen Aethern der methylirten Protocatechusäuren stelle ich im Folgenden die Aether der Protocatechusäure selbst zusammen.

## Der protocatechusaure Methyläther



ist bei Gelegenheit einer früheren Untersuchung von Hrn. P. J. Meyer dargestellt worden; derselbe hat mir seine Resultate, welche bis jetzt nicht veröffentlicht sind, gütigst zur Verfügung gestellt. Hr. P. J. Meyer hat die fragliche Verbindung durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung der betreffenden Säure erhalten. Man dampft in diesem Falle, um den gebildeten Aether zu isoliren, die Lösung nahezu zur Trockne ein, versetzt den Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur, um unveränderte Protocatechusäure zu entfernen, mit Natriumcarbonatlösung in gelindem Ueberschuss und schüttelt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt die Verbindung beim Verdunsten als krystallinische Masse, welche sich leicht auch in Alkohol, schwer in Wasser löst. Man gewinnt den protocatechusauren Methyläther durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter welchem er schmilzt, ehe er sich löst, in zarten, weissen Nadeln, welche bei 134.5° schmelzen.

Bei der Elementaranalyse desselben sind die folgenden Resultate erhalten worden.

|                |     | Theorie.    | Versuch.   |
|----------------|-----|-------------|------------|
| C <sub>8</sub> | 96  | 57.14 pCt.  | 56.91 pCt. |
| H <sub>8</sub> | 8   | 4.77 -      | 5.04 -     |
| O <sub>4</sub> | 64  | 38.09 -     | —          |
|                | 168 | 100.00 pCt. |            |

Der protocatechusaure Methyläther giebt mit Eisenchlorid in wässriger Lösung noch die für Protocatechusäure charakteristische grüne Reaction, eine Eigenschaft, welche die methylirten Protocatechusäuren und ihre Aether nicht mehr besitzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 60.

Der dem vorstehenden Methyläther sehr ähnliche protocatechusaure Aethyläther  $C_9H_{10}O_4 = C_6H_3(OH)^m_2COOC_2H_5$  ist von Fittig und Macalpine<sup>1)</sup> auf analogem Wege dargestellt worden. Derselbe wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in glänzenden, bei 133—134° schmelzenden Prismen erhalten.

Man hat danach:

|   | Schmelzpunkt. | Siedepunkt. |
|---|---------------|-------------|
| Methyläther der Protocatechusäure . . . . . | 134.5°        | —           |
| - - Vanillinsäure . . . . .                 | 62—63°        | 285—287°    |
| - - Veratrinsäure . . . . .                 | 59—60°        | um 290°     |
| Aethyläther der Protocatechusäure . . . . . | 133—134°      | —           |
| - - Vanillinsäure . . . . .                 | 44°           | 291—293°    |
| - - Veratrinsäure . . . . .                 | 43—44°        | 295—296°    |

**Acetylderivate der Vanillinsäure und Isovanillinsäure.**

Acetovanillinsäure  $C_{10}H_{10}O_5 = C_6H_3(OCH_3)^m(OC_2H_3O)^pCOOH$ .

Die Acetovanillinsäure ist zuerst von Tiemann und Nagai<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Vanillinsäure mit Essigsäureanhydrid dargestellt und später von denselben als Zwischenproduct bei der Bereitung von Vanillinsäure aus Acetugenol, Acetobomovanillinsäure und Acetoferulasäure erhalten worden. Die Acetovanillinsäure ist eine in Wasser noch weniger als Vanillinsäure lösliche Verbindung, welche aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 142° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

**Acetisovanillinsäure**

$C_{10}H_{10}O_5 = C_6H_3[O(C_2H_3O)]^mOCH_3COOH$ .

Die Acetisovanillinsäure habe ich, wie bereits Seite 126 angegeben wurde, auf analoge Weise aus Isovanillinsäure dargestellt. Die reine Acetisovanillinsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 206—207° schmelzenden Schuppen, ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Eine Elementaranalyse derselben lieferte das folgende Ergebniss:

|          |     | Theorie.    |  | Versuch.   |
|----------|-----|-------------|--|------------|
| $C_{10}$ | 120 | 57.14 pCt.  |  | 57.11 pCt. |
| $H_{10}$ | 10  | 4.76 -      |  | 4.76 -     |
| $O_5$    | 80  | 38.10 -     |  | —          |
|          | 210 | 100.00 pCt. |  |            |

Man hat demnach:

|                                | Schmelzpunkt. |
|--------------------------------|---------------|
| Acetovanillinsäure . . . . .   | 147°          |
| Acetisovanillinsäure . . . . . | 206—207°      |

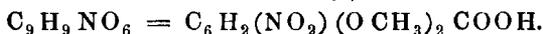
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXVIII, 113.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1142.

### Nitrosubstitutionsprodukte der methylirten Protocatechusäuren und ihrer Derivate.

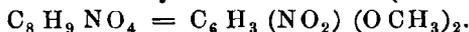
Wenn man Veratrinsäure mit Salpetersäure von 1.25 Vol.-Gew. behandelt, so wird sie in Nitroveratrinsäure umgewandelt und als Nebenproduct entsteht unter Kohlensäureabspaltung Mononitrodimethylbrenzcatechin (Nitroveratrol). Lässt man dagegen rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Veratrinsäure einwirken, so ist die Kohlensäureabspaltung eine vollständige und als einziges Product wird Trinitrodimethylbrenzcatechin (Trinitroveratrol) erhalten. Diese Verbindungen sind von Tiemann und mir<sup>1)</sup> bereits früher beschrieben worden.

#### Nitroveratrinsäure



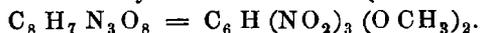
Dieselbe krystallisirt mit  $\frac{1}{2}$  aq. in gelben, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslichen Nadeln, welche sich bei höherer Temperatur zersetzen, ohne einen charakteristischen Schmelzpunkt zu zeigen.

#### Mononitrodimethylbrenzcatechin (Nitroveratrol)



Es ist das eine sich vollständig indifferent verhaltende, also in alkalischen und ammoniakalischen Flüssigkeiten unlösliche Verbindung, welche sich sehr schwer in heissem Wasser löst und aus verdünntem Alkohol in bei 95—96° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

#### Trinitrodimethylbrenzcatechin (Trinitroveratrol)

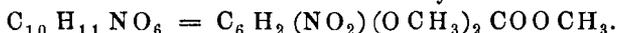


Die Verbindung verhält sich ebenfalls gegen alkalische Flüssigkeiten indifferent, ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden Prismen, welche bei 144—145° schmelzen. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wird die Substanz in rothe, in allen bekannten Lösungsmitteln unlösliche Krystalle verwandelt; ich hatte geglaubt, dass die neue Verbindung, analog der Bildung der Chrysanissäure aus Dinitroanissäure durch Austausch der beiden Methoxyle des Trinitrodimethylbrenzcatechins gegen zwei Amidgruppen entstanden, also als Trinitrophenylendiamin anzusprechen sei. Die erhaltenen analytischen Resultate widersprechen jedoch dieser Anschauung; bis jetzt ist es mir nicht gelungen, für dieselben einen rationalen Ausdruck zu finden.

Das Dinitrodimethylbrenzcatechin habe ich nicht im reinen Zustande erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 937.

## Nitroveratrinsaurer Methyläther



Die Substanz ist auf demselben Wege wie die bereits beschriebenen zusammengesetzten Aether der methylirten Protocatechusäuren erhalten worden. Sie ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich, leicht löslich dagegen in siedendem Alkohol, sowie Aether und krytallisirt in kleinen, bei 143—144° schmelzenden Nadeln.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

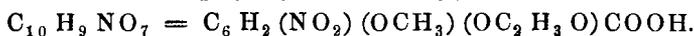
|                 | Theorie. |             | Versuch.   |        |
|-----------------|----------|-------------|------------|--------|
| C <sub>10</sub> | 120      | 49.79 pCt.  | 49.78 pCt. | — pCt. |
| H <sub>11</sub> | 11       | 4.56 -      | 4.88 -     | — -    |
| N               | 14       | 5.80 -      | — -        | 6.06 - |
| O <sub>6</sub>  | 96       | 39.85 -     | — -        | — -    |
|                 | 241      | 100.00 pCt. |            |        |

## Nitroveratrinsaurer Aethyläther



Diese Verbindung ist bereits früher (die zuletzt citirte Abhandlung) beschrieben worden. Sie ist sowohl durch Aetherificiren der Nitroveratrinsäure, als auch durch Nitriren des veratrinsaurigen Aethyläthers zu erhalten. Die Nitrogruppe tritt demnach bei dem Nitriren der freien Säure und des Säureäthers in dieselbe relative Stellung zur Kohlenstoffseitenkette. Bei der zuletzt angegebenen Darstellungsweise des obigen Aethers wurde die Bildung nitrirter Dimethylbrenzcatechine nahezu vollständig vermieden. Der nitroveratrinsaurige Aethyläther krytallisirt aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden, platten Prismen, welche bei 99—100° schmelzen.

## Nitroacetvanillinsäure



Weder die Vanillinsäure noch die Iovanillinsäure lassen sich direct nitriren, sondern werden bei Einwirkung rauchender Salpetersäure alsbald bis zu Oxalsäure oxydirt. Will man eine Nitrogruppe in diese Verbindungen einschleiben, so muss man von den Acetylderivaten derselben ausgehen. Ein geeignetes Verfahren zur Darstellung der Nitroacetsäuren ist von Tiemann und mir <sup>1)</sup> früher beschrieben worden <sup>2)</sup>. Die Nitroacetvanillinsäure krytallisirt in farblosen bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 943.

<sup>2)</sup> Bei der Nitrirung der Acetvanillinsäure wie der Acetiovanillinsäure wird ein Theil dieser Säuren ebenfalls unter Kohlensäureabspaltung zersetzt und in nitrirte Acetguajacole umgewandelt, welche in kaltem, verdünntem Ammoniak unlöslich und dadurch leicht von der entstandenen Nitrosäure zu trennen sind. Ich habe durch die Analyse nachgewiesen, dass ein Gemisch verschieden hoch nitrirter Acetguajacole entsteht; es ist mir jedoch nicht gelungen, daraus eine einheitliche Verbindung abzuscheiden.

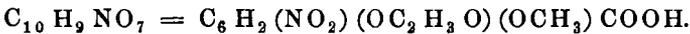
181—182° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln, welche in Wasser nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether sind.

#### Nitrovanillinsäure



Durch Kochen mit verdünnter Alkalilauge geht die Nitroacetvanillinsäure in Nitrovanillinsäure über. Dieselbe krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, welche bei 210° anfangen sich zu zersetzen, ohne jedoch bei dieser Temperatur schon zu schmelzen. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwierig in Wasser, in letzterem einmal gelöst, scheidet sie sich erst nach längerer Zeit und zunächst als Oel aus, welches nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt.

#### Nitroacetisovanillinsäure



Die aus Acetisovanillinsäure nach demselben Verfahren wie die Nitroacetvanillinsäure aus Acetvanillinsäure dargestellte Nitroacetisovanillinsäure krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen Nadeln, welche bei 168—169° schmelzen, sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Die damit angestellte Elementaranalyse lieferte das folgende Ergebniss:

|                 | Theorie. |             | Versuch.   |
|-----------------|----------|-------------|------------|
| C <sub>10</sub> | 120      | 47.06 pCt.  | 47.04 pCt. |
| H <sub>9</sub>  | 9        | 3.53 -      | 3.73 -     |
| N               | 14       | 5.49 -      | — -        |
| O <sub>7</sub>  | 112      | 43.92 -     | — -        |
|                 | 255      | 100.00 pCt. |            |

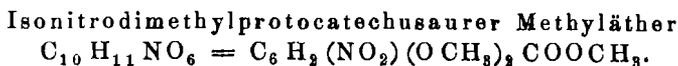
#### Nitroisovanillinsäure



Die aus der Nitroacetisovanillinsäure beim Kochen mit verdünnter Alkalilauge entstehende Nitroisovanillinsäure wird selbst aus der eingedampften Lösung durch Salzsäure nur unvollständig gefällt. Es ist daher nothwendig, die Säure der sauren Lösung durch Schütteln mit Aether zu entziehen. Der Aether nimmt dabei auch etwas Essigsäure auf. Da diese die Krystallisation der Nitroisovanillinsäure stört, empfiehlt es sich, den Rückstand vom Aetherauszuge auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas Wasser bis zur Verjagung der Essigsäure zu erhitzen, bevor man zum Umkrystallisiren schreitet. Die Nitroisovanillinsäure ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, und scheidet sich beim Erkalten des zuerst genannten Lösungsmittels in glänzenden, kugelförmig gruppirten Nadeln aus, welche bei 172—173° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung in der reinen Verbindung lieferte das folgende Ergebniss:

|   |            |           |
|---|------------|-----------|
|   | Berechnet. | Gefunden. |
| N | 6.57 pCt.  | 6.60 pCt. |



Um zu entscheiden, ob bei der Nitrirung der Veratrinsäure und Acetvanillinsäure die Nitrogruppe in dieselbe relative Stellung zur Carboxylgruppe tritt, habe ich aus der Nitrovanillinsäure durch mehrstündiges Digeriren von 1 Mol. dieser Säure mit 2 Mol. Kaliumhydrat und 2 Mol. Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre bei 110—120° einen nitrodimethylprotocatechusauren Methyläther dargestellt. Man setzt dem obigen Gemisch auch in diesem Falle etwas Methylalkohol hinzu, dampft denselben, nachdem die Reaction beendigt ist, auf dem Wasserbade ab, nimmt den Rückstand in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung zur Entfernung von unveränderter Nitrovanillinsäure und von gleichzeitig gebildetem, nitrovanillinsaurem Methyläther mit verdünnter Kalilauge. Die so gereinigte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers einen nitrodimethylprotocatechusauren Methyläther, welcher durchaus verschieden von der gleich zusammengesetzten, aus Veratrinsäure dargestellten Verbindung ist, und daher den Namen „Isonitrodimethylprotocatechusaurer Methyläther“ erhalten hat. Der Isoäther ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in harten, glänzenden Nadeln, welche bei 127—128° schmelzen, während der aus Veratrinsäure erhaltene nitroveratrinsäure Methyläther zarte, erst bei 143—144° schmelzende Nadeln bildet.

Die Reinheit der Substanz wurde durch eine Verbrennung controlirt, welche zu folgenden Zahlen führte:

|          | Theorie. |             | Versuch.   |
|----------|----------|-------------|------------|
| $C_{10}$ | 120      | 49.79 pCt.  | 49.80 pCt. |
| $H_{11}$ | 11       | 4.56 -      | 5.11 -     |
| N        | 14       | 5.80 -      | —          |
| $O_6$    | 96       | 39.85 -     | —          |
|          | 241      | 100.00 pCt. |            |

Die durch Verseifung aus dem zuletzt beschriebenen Methyläther entstehende Isonitrodimethylprotocatechusaure



krystallisirt in weissen, krystallwasserfreien Nadeln, welche bei 200—202° glatt schmelzen und unterscheidet sich dadurch von der Nitroveratrinsäure, deren Krystalle einen bestimmten Schmelzpunkt nicht zeigen und  $\frac{1}{2}$  aq. enthalten,

Die in der Acetvanillinsäure befindliche Acetoxygruppe übt daher auf den Platz, an welchen die Nitrogruppe im Molecule tritt, einen bestimmenden Einfluss aus. Derselbe ist jedenfalls verschieden von dem, welchen eventuell auch die in der Veratrinsäure an Stelle des Acetoxyls der Acetvanillinsäure vorhandene Methoxygruppe ausübt.

Im Folgenden stelle ich die von mir dargestellten Nitrosubstitutionsproducte der methylirten Protocatechusäuren und ihrer Abkömmlinge zusammen:

|  | Schmelzpunkt.                           |
|--|---|
| Nitroveratrinsäure (aus Veratrinsäure) . . . .                       | zersetzt sich bei<br>höherer Temperatur |
| Methyläther der vorstehenden Säure . . . .                           | 143—144 <sup>o</sup>                    |
| Aethyläther der vorstehenden Säure . . . .                           | 99—100 <sup>o</sup>                     |
| Isonitrodimethylprotocatechusäure (aus Nitrovanillinsäure) . . . . . | 200—202 <sup>o</sup>                    |
| Methyläther der vorstehenden Säure . . . .                           | 127—128 <sup>o</sup>                    |
| Nitroacetvanillinsäure . . . . .                                     | 181—182 <sup>o</sup>                    |
| Nitrovanillinsäure . . . . .   | zersetzt sich bei<br>210 <sup>o</sup>   |
| Nitroacetisovanillinsäure . . . . .                                  | 168—169 <sup>o</sup>                    |
| Nitroisovanillinsäure . . . . .                                      | 172—173 <sup>o</sup>                    |

#### Amidosubstitutionsproducte der methylirten Protocatechusäuren.

In einer früheren Mittheilung ist bereits von Hrn. Tiemann und mir <sup>1)</sup> angegeben worden, dass die Nitroveratrinsäure sich durch Zinn und Salzsäure wohl in eine Zinnchlorürdoppelverbindung der salzsauren Amidoveratrinsäure umwandeln lässt, dass aber aus diesem Doppelsalz weder die chlorwasserstoffsäure Amidosäure noch diese selbst ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen im reinen Zustande hat dargestellt werden können.

Noch unbeständiger sind die Producte, welche durch Reduction der Nitrovanillinsäure, der Nitroisovanillinsäure und ihrer Acetylderivate entstehen; in allen diesen Fällen ist mir die Isolirung der diesen Nitrosäuren entsprechenden Amidosäuren nicht gelungen.

Ein Amidoderivat der Veratrinsäure lässt sich jedoch erhalten, wenn man an Stelle der Nitroveratrinsäure den beständigeren Aethyläther derselben reducirt.

#### Amidoveratrinsaurer Aethyläther



Reiner bei 99—100<sup>o</sup> schmelzender nitroveratrinsaurer Aethyläther wurde in schwach alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure digerirt, bis die anfangs gelb, später braungelb gewordene Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 942.

sich wieder entfärbte. Man giesst vom Zinn ab und fällt das gelöste Zinn nach genügender Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoff. Aus dem durch Abdampfen concentrirten Filtrat vom Schwefelzinnniederschlag wird durch verdünnte Natronlauge oder verdünntes Ammoniak das Reductionsproduct als weisser, krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Man reinigt dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und gewinnt so den amidoveratrinsauren Aethyläther in farblosen, kleinen Nadeln, welche bei 88—89° schmelzen, in Wasser schwer, aber leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Die Substanz löst sich leicht auch in Salzsäure, durch vorsichtiges Abdampfen dieser Lösung lässt sich das chlorwasserstoffsäure Salz des amidoveratrinsauren Aethyläthers in farblosen Krystallen gewinnen. Dieselben färben sich, für sich oder in Lösung auf 100° erhitzt, violett und zersetzen sich danach vollständig.

Bei der Elementaranalyse des amidoveratrinsauren Aethyläthers sind die folgenden Zahlen erhalten worden.

|                 | Theorie. |             | Versuch.   |        |
|-----------------|----------|-------------|------------|--------|
| C <sub>11</sub> | 132      | 58.66 pCt.  | 58.57 pCt. | — pCt. |
| H <sub>15</sub> | 15       | 6.67 -      | 6.78 -     | — -    |
| N               | 14       | 6.23 -      | — -        | 6.41 - |
| O <sub>4</sub>  | 64       | 28.44 -     | — -        | — -    |
|                 | 225      | 100.00 pCt. |            |        |

Versuche, die Amidoveratrinsäure durch Verseifen des obigen Aethers darzustellen, haben ebenfalls zu keinem Resultat geführt.

#### Bromsubstitutionsproducte aus methylirten Protocatechusäuren.

Bromveratrinsäure  $C_9H_9BrO_4 = C_6H_2Br(OCH_3)_2COOH$ .

Eine Bromdimethylprotocatechusäure ist schon von Kölle <sup>1)</sup> durch Erhitzen von Brom mit gepulverter Veratrinsäure dargestellt, von demselben jedoch nicht in völlig reinem Zustande erhalten worden. Ich habe eine Monobromveratrinsäure durch Hinzufügen von Brom zu einer heissen, wässrigen Lösung von Veratrinsäure gewonnen. Man wendet auf 1 Mol. der Säure etwas mehr als 2 Atome Brom an, lässt dasselbe unter fortwährendem Schütteln eintropfen und fügt davon hinzu, bis die von unverändert gelöstem Brom roth gefärbte Flüssigkeit sich nicht mehr entfärbt und anfängt, eine zähe, rothe Masse auszuscheiden. Aus der von dem Harz abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten die Bromveratrinsäure aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unschwer von Spuren anhaftender, unveränderter Veratrinsäure getrennt werden kann.

Die bromirte Säure krystallisirt in schönen, farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 183—184° liegt. Sie ist in kaltem Wasser

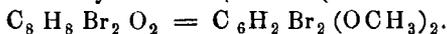
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLIX, 241.

nahezu unlöslich, wenig löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die Analyse der Substanz führte zu folgenden Zahlen:

|                |     | Theorie.    | Versuch.   |       |      |
|----------------|-----|-------------|------------|-------|------|
| C <sub>9</sub> | 108 | 41.37 pCt.  | 41.21 pCt. | —     | pCt. |
| H <sub>9</sub> | 9   | 3.44 -      | 3.63 -     | —     | -    |
| Br             | 80  | 30.65 -     | — -        | 30.62 | -    |
| O <sub>4</sub> | 64  | 24.54 -     | — -        | —     | -    |
|                | 261 | 100.00 pCt. |            |       |      |

#### Dibromdimethylbrenzcatechin (Dibromveratrol)



Das rothe Harz, welches sich ausscheidet, wenn man auf Veratrinsäure einen gelinden Ueberschuss von Brom einwirken lässt, und welches auch Kölle schon als Rückstand beim Auskochen seines Reactionsproductes mit Wasser erhalten, aber nicht untersucht hat, ist eine indifferente, in verdünnten alkalischen Flüssigkeiten unlösliche Substanz. Durch eine geeignete Behandlung lässt sich daraus leicht Dibromdimethylbrenzcatechin gewinnen. Man löst zu dem Ende das rothe Harz in Alkohol und fügt Wasser hinzu, wodurch die Flüssigkeit emulsionsartig getrübt wird. Nach einigen Tagen setzt sich daraus ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher mit verdünntem Alkohol gewaschen und wiederholt aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt wird. Zunächst scheidet sich die Substanz stets in kleinen, unendlich fein vertheilten Oeltröpfchen ab, welche um so rascher zu deutlichen Krystallen erstarren, je reiner sie sind. Das vollständig reine Dibromdimethylbrenzcatechin krystallisirt in glänzenden, harten Prismen, welche bei 83—84° schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether.

Bei der Analyse derselben wurden die folgenden Zahlen erhalten:

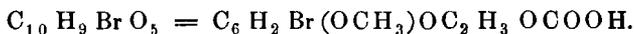
|                 |     | Theorie.    | Versuch.   |       |      |
|-----------------|-----|-------------|------------|-------|------|
| C <sub>8</sub>  | 96  | 32.43 pCt.  | 32.59 pCt. | —     | pCt. |
| H <sub>8</sub>  | 8   | 2.70 -      | 2.74 -     | —     | -    |
| Br <sub>2</sub> | 160 | 54.05 -     | — -        | 54.22 | -    |
| O <sub>2</sub>  | 32  | 10.82 -     | — -        | —     | -    |
|                 | 296 | 100.00 pCt. |            |       |      |

Stenhouse<sup>1)</sup> hat durch Erhitzen von Protocatechusäure mit Bromwasser in zugeschmolzenen Röhren bei 100° Tetrabrombrenzcatechin erhalten; ich habe höher bromirte Dimethylbrenzcatechine in dem beschriebenen Nebenproduct bis jetzt nicht aufgefunden. Man ersieht jedoch aus den angeführten Versuchen, dass Brom schon bei

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXXVII, 186.

verhältnissmässig niedriger Temperatur in analoger Weise wie Salpetersäure auf die sonst sehr stabile Veratrinsäure einwirkt, indem es dieselbe unter Kohlensäureabspaltung in substituirte Dimethylbrenzcatechine umwandelt.

#### Bromacetvanillinsäure



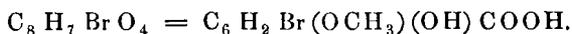
Ebenso wie Bromveratrinsäure aus Veratrin habe ich Bromacetvanillinsäure aus Acetvanillinsäure dargestellt. Ich bin von der acetylrten Säure ausgegangen, weil dieselbe bei der Bromirung eine geringere Menge secundärer Zersetzungsproducte als die Vanillinsäure liefert. Ein kleiner Theil der Acetvanillinsäure wird allerdings während der Bromirung ebenfalls zersetzt und in Bromvanillinsäure umgewandelt, welche letztere unter Kohlensäureabspaltung und Eintritt neuer Mengen von Brom theilweise in gebromte Guajacole übergeht. Die gebildete Bromacetvanillinsäure scheidet sich aus der heissen Lösung beim Erkalten nahezu vollständig aus, während Bromvanillinsäure und gebromte Guajacole in der Mutterlauge zurückbleiben und durch weiteres Eindampfen gewonnen werden können. Da die Bromacetvanillinsäure sich viel leichter als die Bromvanillinsäure reinigen lässt, vereinigt man die verschiedenen Krystallisationen, trocknet sie bei 100° und erhitzt dieselben mit Essigsäureanhydrid. Etwa vorhandene Bromvanillinsäure wird dadurch in Bromacetvanillinsäure zurückverwandelt. Man kocht das Reactionsproduct mit Wasser aus und filtrirt heiss von ölig ausgeschiedenen Acetguojacolen ab. Aus dem Filtrat setzen sich beim Erkalten Krystalle von Bromacetvanillinsäure ab, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol leicht völlig zu reinigen sind.

Man erhält die Bromacetvanillinsäure so in wasserfreien, glänzenden Prismen, welche bei 165—167° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser aber schwierig löslich sind.

Die Analyse der Substanz führte zu folgenden Zahlen:

|                 | Theorie. |             | Versuch.   |         |
|-----------------|----------|-------------|------------|---------|
| C <sub>10</sub> | 120      | 41.52 pCt.  | 41.54 pCt. | — pCt.  |
| H <sub>9</sub>  | 9        | 3.12 -      | 3.21 -     | — -     |
| Br              | 80       | 27.68 -     | — -        | 27.85 - |
| O <sub>5</sub>  | 80       | 27.68 -     | — -        | — -     |
|                 | 289      | 100.00 pCt. |            |         |

#### Bromvanillinsäure.



Die Bromacetvanillinsäure wird durch Kochen mit Kalilauge leicht in bromvanillinsaures Natrium und essigsäures Natrium zerlegt. Die Bromvanillinsäure wird aus der durch Eindampfen concentrirten alka-

lischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Sie ist in Wasser leichter löslich als ihr Acetylderivat, sehr leicht löslich auch in Alkohol und Aether. Sie wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in krystallwasserhaltigen glänzenden Nadeln erhalten. Die Bestimmung des Krystallwassers ergab:

|        |                                   |           |
|--------|-----------------------------------|-----------|
|        | Berechnet für $C_8H_7BrO_4 + aq.$ | Gefunden. |
| $H_2O$ | 6.79 pCt.                         | 6.94 pCt. |

Das Krystallwasser wird durch Erhitzen der Substanz auf  $100^{\circ}$  bis  $110^{\circ}$  vollständig ausgetrieben; die getrocknete Verbindung schmilzt bei  $192-193^{\circ}$ .

Bei der Analyse derselben wurden die folgenden Zahlen erhalten:

|       | Theorie. |             | Versuch.   |         |
|-------|----------|-------------|------------|---------|
| $C_8$ | 96       | 38.86 pCt.  | 38.83 pCt. | — pCt.  |
| $H_7$ | 7        | 2.83 -      | 3.00 -     | -       |
| Br    | 80       | 32.38 -     | — -        | 32.47 - |
| $O_4$ | 64       | 25.93 -     | — -        | — -     |
|       | 247      | 100.00 pCt. |            |         |

Durch mehrstündiges Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol. Bromvanillinsäure mit 2 Mol. Jodmethyl und 2 Mol. Kaliumhydrat in zugeschmolzenen Röhren bei  $100^{\circ}$  u. s. w. habe ich den Methyläther einer Bromveratrinsäure dargestellt. Durch Verseifen desselben wird dieselbe Bromveratrinsäure erhalten, wie bei dem directen Bromiren von Veratrinsäure. Das Brom tritt mithin in diesem Falle in die nämliche relative Stellung zur Carboxylgruppe wie beim Bromiren der Acetvanillinsäure. Von einem ähnlichen Einfluss des in der Acetvanillinsäure vorhandenen Acetoxyls auf das eintretende Brom, wie er beim Nitriren dieser Verbindung auf die eintretende Nitrogruppe constatirt wurde, kann daher nicht die Rede sein.

Die Bromsubstitutionsproducte der Isovanillinsäure und ihres Acetylderivats habe ich aus Mangel an Substanz noch nicht untersuchen können.

Bis jetzt sind nur dargestellt:

|                                | Schmelzpunkt.     |
|--------------------------------|-------------------|
| Bromveratrinsäure . . . . .    | $183-184^{\circ}$ |
| Bromacetvanillinsäure. . . . . | $165-167^{\circ}$ |
| Bromvanillinsäure . . . . .    | $192-193^{\circ}$ |

#### Gallussäure (aus Bromveratrinsäure)



Gallussäure ist bereits von L. v. Barth<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Bromprotocatechusäure mit concentrirter Kalilauge dargestellt, aber

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXLII, 247.

von demselben nicht in völlig reinem Zustande erhalten worden. Da mir Bromdimethylprotocatechusäure in etwas reichlicherer Menge zu Gebote stand, habe ich geglaubt, den Barth'schen Versuch durch Darstellung der Gallussäure aus dieser Verbindung controliren zu sollen.

Trägt man in geschmolzenes, mit etwas Wasser versetztes Kaliumhydrat nach und nach Bromveratrinsäure ein, so resultirt wenn man die Temperatur genügend niedrig hält, eine nur wenig gefärbte Schmelze. Man lässt dieselbe erkalten, löst sie dann rasch in Wasser auf, säuert die abgekühlte Flüssigkeit sofort mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Rasches Arbeiten ist eine wesentliche Bedingung des Erfolgs, da selbst die angesäuerte Lösung sich schon nach kurzer Zeit durch darin vorgehende Zersetzungen tief dunkel färbt. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten bräunlich gefärbte Krystalle, welche durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zuhilfenahme von Thierkohle, wenn auch nur unter grossen Verlusten, schliesslich doch fast farblos erhalten wurden.

Dieselben schmolzen bei 197—200°, zersetzten sich bei etwas höherer Temperatur und zeigten alle die für Gallussäure charakteristischen Eigenschaften. Die Substanz verwittert beim Trocknen unter Abgabe von Krystallwasser. Ihre alkalische Lösung bräunt sich rasch an der Luft, ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen grün-schwarzen Niederschlag und reducirt Gold aus Goldlösung, Silber aus Silberlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die mit der bei 100° getrockneten Verbindung angestellte Elementaranalyse lieferte das folgende Ergebniss:

|                | Theorie. |             | Versuch.   |
|----------------|----------|-------------|------------|
| C <sub>7</sub> | 84       | 49.41 pCt.  | 49.65 pCt. |
| H <sub>6</sub> | 6        | 3.53 -      | 3.81 -     |
| O <sub>5</sub> | 80       | 47.06 -     | —          |
|                | 170      | 100.00 pCt. |            |

Die Darstellbarkeit der Gallussäure aus Protocatechusäure wird mithin durch meine Versuche bestätigt. Nach Lautemann<sup>1)</sup> entsteht Gallussäure auch durch Schmelzen von Dijodsalicylsäure mit Kaliumhydrat, Demole<sup>2)</sup> hat auf diesem Wege keine Gallussäure erhalten können. Die Gallussäure lässt sich nach Barth auch aus Dijodparoxybenzoësäure<sup>3)</sup> und Monobromdioxybenzoësäure<sup>4)</sup> (aus Meta-?-Disulfobenzoësäure) gewinnen.

Das Entstehen ein und derselben Substanz aus den aufgezählten Verbindungen, bei denen nach den vorliegenden Beobachtungen durchaus keine gleichartige Anordnung der im Benzolkern Wasserstoff

1) Ann. Chem. Pharm. CXX, 317.

2) Diese Berichte VII, 1441.

3) Ebendas. VIII, 1484.

4) Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 118.

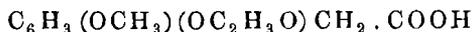
substituierenden Elemente und Atomgruppen angenommen werden darf, kann nicht anders als durch die Annahme molecularer Umlagerungen bei ihrer Bildung erklärt werden. Aus diesen Ergebnissen lässt sich daher eine Constitutionsformel für die Gallussäure nicht folgern. Dies ist bis jetzt überhaupt nicht der Fall, da die Untersuchung auch der Derivate der Gallussäure und der sich davon ableitenden Pyrogallussäure noch zu unvollständig ist, um Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution dieser Verbindung zu gewähren.

**27. Ferd. Tiemann und Kaeta Ukimori Matsumoto: Ueber die der Protocatechusäurereihe angehörige dimethoxylierte Benzoylcarbonsäure <sup>1)</sup> und ihre Beziehung zur Alphahomoveratrinsäure (Dimethylalphahomoprotocatechusäure).**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLV.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Nagajosi Nagai <sup>2)</sup> nachgewiesen, dass bei der Oxydation des Acetegenols neben Acetvanillinsäure und Acetvanillin, Acetalphahomovanillinsäure



gebildet wird. Der Gedanke lag nahe, nach einer der zuletzt genannten Säure analog zusammengesetzten Verbindung unter den Oxy-

<sup>1)</sup> Für die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-COOH}$  sind eine grössere Anzahl von Bezeichnungen vorgeschlagen worden (L. Claisen, diese Berichte X, 429 und 844; Hübner und Buschka, diese Berichte X, 479; Kolbe, Journal f. pr. Chemie XVI, 30; Hunaeus und Zincke, diese Berichte X, 1488); wir haben uns für den Namen Benzoylcarbonsäure entschieden, weil er, aus zwei jedem Chemiker geläufigen Benennungen häufig auftretender Atomcomplexe zusammengesetzt, dem Lesenden und Lernenden am schnellsten gestattet, sich von der Zusammensetzung der fraglichen Verbindung ein Bild zu entwerfen. Wir verkennen jedoch nicht, dass der Name Phenylglyoxylsäure, welcher von den seit langer Zeit eingebürgerten Bezeichnungen der Oxydationsproducte des Aethans abgeleitet ist, die Beziehungen der verschiedenen Oxydationsproducte des Phenyläthans untereinander klarer hervor treten lässt; wir halten den Hinweis auf diese Beziehung für so wichtig, dass wir dem Namen Phenylglyoxylsäure den Vorzug geben würden, wenn die Nomenclatur der Oxydationsproducte des Aethans sich bei den Oxydationsproducten des phenylirten Aethans consequent durchführen liesse, was leider nicht der Fall ist. Der Name Phenylglycol erscheint durchaus angezeigt für die von Zincke und Wachen dorff (diese Berichte X, 1004) dargestellte Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(OH)-CH}_2(\text{OH})$  (Styrolenalkohol); es ist dagegen, wie wir glauben, unstatthaft, die sich von dem hypothetischen Glycolsäurealdehyd  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{---COH}$  ableitende Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{OH}$ , welche keine Aldehydgruppe (COH) enthält, Phenylglycolsäurealdehyd zu nennen. Die letztere Substanz hat denn auch schon zwei verschiedene neugebildete Namen: Benzoylcarbinol (Hunaeus und Zincke, diese Berichte X, 1486) und Acetophenonalkohol (Hunnius, diese Berichte X, 2010) erhalten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 202.