

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>10</sub>	120	67.04	67.04	—	—
H <sub>13</sub>	13	7.26	7.55	—	—
N <sub>4</sub>	14	8.82	—	8.37	8.94
O <sub>2</sub>	32	17.88	—	—	—
	179	100.00			

Eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) giebt die folgenden Reactionen:

Zinksulfat fällt ein weisses, krystallinisches Zinksalz, welches sich auf Zusatz von Wasser löst. Kupfersulfat erzeugt eine tiefgrüne Färbung, die selbst in äusserst verdünnten Lösungen von  $\alpha$ -anilidoisobuttersaurem Ammoniak noch eintritt; Silbernitrat ruft eine weisse Fällung hervor, welche sich in Wasser löst; die Lösung scheidet nach einiger Zeit einen prachtvollen Silberspiegel ab. Bleiacetat fällt ein sehr schwer lösliches, weisses, krystallinisches Bleisalz.

Die  $\alpha$ -Anilidoisobuttersäure wird auch von Salzsäure leicht aufgenommen, das salzsaure Salz derselben ist aber eine äusserst unbeständige Verbindung.

Die im Vorstehenden erläuterten Reactionen dürften sich allgemein zur Darstellung von Anilidosäuren aus den Cyanhydrinen von Ketonen verwenden lassen. Durch Versuche, welche ich gemeinschaftlich mit K. Piest<sup>1)</sup> ausgeführt habe, ist nachgewiesen worden, dass das Phenylsarkosin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> --- CH(NHCH<sub>3</sub>) --- COOH, aus dem Benzaldehydcyanhydrin zu erhalten ist; weitere Versuche sollen angestellt werden, um zu ermitteln, ob man auch von den Cyanhydrinen der aliphatischen Aldehyde, sowie von denen der Ketone aus zu alkylsubstituirten Amidosäuren gelangen kann.

#### 415. Ferd. Tiemann und R. Ludwig; Ueber den Methoxybenzaldehyd und einige seiner Derivate.

[Aus d. Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXIX: vorgetr. von Hrn. Tiemann.]

Der Methoxybenzaldehyd ist vor einiger Zeit auf Veranlassung des einen von uns von B. Sandmann<sup>2)</sup> durch partielle Reduction von Methoxybenzoesäure in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam dargestellt worden. Er bildet sich in diesem Falle neben dem von v. d. Velden<sup>3)</sup> näher untersuchten Methoxybenzylalkohol, von welchem er durch Ueberführen in die Natriumbisulfid-Doppelverbindung zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1982.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 969.

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chemie, N. F., XV, 165.

trennen ist. In der angezogenen Abhandlung sind die Eigenschaften der auf dem angegebenen Wege erhaltenen Verbindung kurz charakterisirt und weitere Untersuchungen derselben in Aussicht gestellt. Einige Monate später haben die Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a./M. <sup>1)</sup>, in der Beschreibung eines auf die Darstellung von Vanillin aus dem Benzaldehyd genommenen Patentes angegeben, dass der Metanitrobenzaldehyd sich durch Amidirung, Diazotirung u. s. f. unschwer in Metoxybenzaldehyd überführen lasse. Wir haben uns überzeugt, dass der Metoxybenzaldehyd auf diesem Wege in der That weit leichter als nach der früher von dem einen von uns benutzten Methode im reinen Zustande erhalten werden kann und haben daher die für unsere Untersuchung erforderlichen Mengen desselben später ausschliesslich aus dem Benzaldehyd bereitet. Wir haben dabei die folgenden Bedingungen innegehalten.

Darstellung von Metoxybenzaldehyd,  $C_6H_4(CO^1H)(O^3H)$ .

Wenn man nach den Angaben von P. Friedländer und R. Henriques <sup>2)</sup> 1 Mol. Benzaldehyd in eine abgekühlte Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Kaliumnitrat in concentrirter Schwefelsäure mit der Vorsicht einträgt, dass die Temperatur während der Reaction niemals  $30^0$  übersteigt, die Flüssigkeit in das zehnfache Volum Wasser giesst und das ausgeschiedene, nach einiger Zeit krystallinisch gewordene Nitroproduct scharf abpresst, so gewinnt man aus 100 Gewichtstheilen Benzaldehyd mindestens 100 Gewichtstheile eines Pressrückstandes, welcher fast ausschliesslich aus *m*-Nitrobenzaldehyd besteht und alsbald auf *m*-Amidobenzaldehyd weiter verarbeitet werden kann.

Es ist das eine zur Zeit noch unbekannte und schwierig im reinen Zustande darstellbare Verbindung. Nach den von uns gemachten Erfahrungen gelingt es noch am leichtesten, sie zu isoliren, wenn man die bei längerer Einwirkung von Zinn und Eisessig auf *m*-Nitrobenzaldehyd erhaltene Lösung mit Natronlauge übersättigt, die alkalische Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt, den Rückstand von dem Aetherauszuge in Salzsäure aufnimmt und die saure Lösung mit Natronlauge fällt. Man erhält den *m*-Amidobenzaldehyd so als gelbe, amorphe, in Säuren leicht lösliche Substanz, aus deren salzsaurer Lösung durch Platinchlorid eine schwer lösliche Doppelverbindung gefällt wird. Eine Platinbestimmung in derselben hat uns annähernd mit der Formel  $2 [C_6H_4(CO^1H)(N^3H_2)HCl]$ , Pt. Cl<sub>4</sub> übereinstimmende Werthe ergeben.

<sup>1)</sup> Deutsches Reichspatent No. 18016 vom 20. September 1881.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 2802.

Behufs Umwandlung des *m*-Nitrobenzaldehyds in Methoxybenzaldehyd braucht man jedoch den bei der Einwirkung reducirender Agentien auf die erstere Verbindung entstehenden *m*-Amidobenzaldehyd nicht zu isoliren, sondern man kann dabei alsbald in folgender Weise verfahren:

Man übergiesst *m*-Nitrobenzaldehyd mit einer zur Reduction der Nitrogruppe genau ausreichenden Menge einer Auflösung von 150 g Zinnchlorür  $\text{SnCl}_2 + 2 \text{aq}$  in 1 L concentrirter Salzsäure und erwärmt das Gemisch unter häufigem Umschütteln auf 40—50°. Der *m*-Nitrobenzaldehyd löst sich dabei mit weingelber Farbe auf, die später in eine rothe übergeht. Die Umwandlung desselben in *m*-Amidobenzaldehyd ist beendet, sobald Zinnchlorür sich in der Lösung durch Quecksilberchlorid nicht mehr nachweisen lässt. Bei dem Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich gewöhnlich geringe Mengen eines rothen, zinnhaltigen, amorphen Niederschlages ab, welche man durch Filtriren entfernt.

Fügt man nun eine wässrige Lösung von Natriumnitrit zu der stark abgekühlten, filtrirten, salzsauren Lösung, bis in einer Probe derselben durch Jodzinkstärkelösung ein geringer Ueberschuss von salpetriger Säure nachzuweisen ist, und versetzt man danach mit einer weiteren Menge starker Salzsäure, so erstarrt die Lösung nach einiger Zeit zu einem aus weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei.

Die durch Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser leicht zu isolirende Substanz bräunt sich schwach beim Trocknen an der Luft; sie ist eine nach der Formel:  $2[\text{C}_6\text{H}_4(\overset{1}{\text{C}}\text{O}\overset{3}{\text{H}})(\text{N}=\text{N}\text{Cl})]$ ,  $\text{SnCl}_4$  zusammengesetzte Doppelverbindung von Zinnchlorid mit dem Chlorid des *m*-Diazobenzaldehyds. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und zersetzt sich bereits bei gelindem Erwärmen mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Methoxybenzaldehyd. Sie zeigt keine besonders explosiven Eigenschaften und verpufft ganz gelinde, wenn man sie über einer offenen Flamme erhitzt.

Der Stickstoff lässt sich darin unschwer auf folgende Weise bestimmen:

Man übergiesst die Substanz in einem Kölbchen mit ausgekochtem Wasser und verbindet das Kölbchen einerseits mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat, andererseits mit einem Gasableitungsrohre. Nachdem man durch Zuleiten von Kohlensäure die Luft aus dem Apparat vollständig verdrängt hat, bringt man das Gasableitungsrohr unter ein mit Kalilauge gefülltes Eudiometer und überzeugt sich, dass das eintretende Gas völlig absorbirt wird. Man erhitzt darauf die im Kolben befindliche Flüssigkeit anfangs gelinde, später bis zum Sieden. Wenn die Stickstoffentwicklung aufgehört hat, leitet man wieder Kohlensäure hinzu, bis sich im Eudiometer die gesammte Menge des entwickelten

Stickstoffs befindet. Das Volum und Gewicht desselben werden in bekannter Weise bestimmt.

Die mitgetheilte Formel der obigen Doppelverbindung wird durch die folgenden, bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen bestätigt.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>14</sub>	168	28.15	28.08	—	—
H <sub>10</sub>	10	1.68	1.85	—	—
N <sub>4</sub>	56	9.38	—	9.32	—
Cl <sub>6</sub>	213	35.69	—	—	36.37
Sn	117.8	19.74	—	—	—
O <sub>2</sub>	32	5.36	—	—	—
	596.8	100.00.			

Wenn man die durch Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft von überschüssiger Salzsäure befreite Doppelverbindung durch wenig Wasser zersetzt und die dabei erhaltene Lösung erkalten lässt, so krystallisirt der gebildete Metoxybenzaldehyd aus. Derselbe wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Will man bei der Darstellung des Metoxybenzaldehyds die obige Doppelverbindung nicht isoliren, so versetzt man die Zinnchlorid enthaltende, salzsaure Lösung des *m*-Amidobenzaldehyds mit dem doppelten Volum Wasser, fügt Natriumnitrit in der beschriebenen Weise hinzu, erhitzt auf 60°, wobei eine lebhafte Stickstoffentwicklung eintritt, und später zum Sieden, filtrirt die erkalte Lösung von ausgeschiedenen, harzigen Reactionsproducten ab und schüttelt mit Aether aus. Dieser nimmt neben Metoxybenzaldehyd reichliche Mengen von Zinnchlorid auf. Um letzteres zu entfernen, versetzt man die ätherische Lösung mit Wasser und siedet darauf den Aether ab. Aus der zurückbleibenden wässerigen Lösung wird das Zinn durch Ammoniak als Zinnsäurehydrat gefällt. Man saugt die Lösung von dem voluminösen Zinnniederschlage ab, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und extrahirt den darin vorhandenen Metoxybenzaldehyd mit Aether. Dem Zinnniederschlage sind weitere Mengen von Metoxybenzaldehyd durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol zu entziehen.

Der reine Metoxybenzaldehyd löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen, bei 104° schmelzenden Nadeln. Er ist leicht löslich auch in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich dagegen in Ligroin. Seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt und durch neutrales Bleiacetat gefällt. Durch dieses Verhalten zumal unterscheidet sich der Metoxybenzaldehyd von dem Paroxybenzaldehyd, in dessen wässrigerer Lösung Bleiacetat keinen Niederschlag erzeugt.

Der Metoxybenzaldehyd bildet mit saurem, schwefligsaurem Natrium eine in Wasser leicht lösliche Doppelverbindung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>7</sub>	84	68.85	68.63
H <sub>6</sub>	6	4.92	4.93
O <sub>2</sub>	32	26.23	—
	122	100.00.	

Um die beschriebene Verbindung mit Sicherheit als Metoxybenzaldehyd zu charakterisiren, haben wir constatirt, dass dieselbe durch schmelzendes Kaliumhydrat in Metoxybenzoesäure übergeführt wird und bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf ihre wässrige Lösung in Metoxybenzylalkohol übergeht.

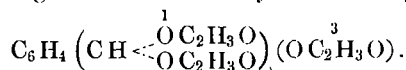
Acetmetoxybenzaldehyd, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COH)(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O).

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 2 Theile Metoxybenzaldehyd und 1 Theil Kaliumhydrat in Wasser auf und verdampft die Lösung zur Trockne. Man suspendirt das erhaltene Kaliumsalz in wasserfreiem Aether und fügt die genau äquivalente Menge von Essigsäureanhydrid hinzu. Man schüttelt häufig um und filtrirt nach etwa 24 Stunden die ätherische Lösung von dem gebildeten essigsaurigen Kalium ab. Beim Verdunsten des Aethers bleibt der Acetmetoxybenzaldehyd als Oel zurück, welches bei 263° farblos und unzersetzt destillirt und mit saurem, schwefligsaurem Natrium eine schwer lösliche Doppelverbindung bildet.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>9</sub>	108	65.85	65.73
H <sub>8</sub>	8	4.87	4.99
O <sub>3</sub>	48	29.28	—
	164	100.00.	

Essigsäureacetmetoxybenzaldehyd,



Diese Verbindung entsteht, wenn man Metoxybenzaldehyd in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 3—4 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reactionsproduct wird zur Entfernung überschüssigen Essigsäureanhydrids in Wasser gegossen. Dabei scheidet sich ein Oel ab, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Aus der durch Abpressen zwischen Fliesspapier von dem Oel befreiten Masse wird der Essigsäureacetmetoxybenzaldehyd

durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen erhalten, welche bei 76° schmelzen. Die Verbindung löst sich schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>13</sub>	156	58.65	55.46
H <sub>14</sub>	14	5.26	5.31
O <sub>6</sub>	96	36.09	—
	266	100.00.	

Methylmetoxybenzaldehyd, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C<sup>1</sup>OH)(O<sup>3</sup>CH<sub>3</sub>).

Die Darstellungsweise, sowie die Eigenschaften dieser Verbindung sind bereits in der angezogenen Patentbeschreibung kurz angeführt worden. Wir haben den Methylmetoxybenzaldehyd durch vierstündiges Digeriren einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol. Metoxybenzaldehyd, 1 Mol. Kaliumhydrat und etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl in geschlossenen Gefässen bei 100° bereitet. Man verjagt nach Zusatz von Wasser den Methylalkohol und treibt das sich dabei ausscheidende Oel im Dampfströme über. Das aus dem Destillat isolirte Oel siedet unzersetzt bei 230°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether und fast unlöslich in Wasser, besitzt einen angenehmen Geruch und bildet mit saurem, schwefligsaurem Natrium eine schwer lösliche Doppelverbindung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>8</sub>	96	70.59	70.39
H <sub>8</sub>	8	5.88	6.22
O <sub>2</sub>	32	23.53	—
	136	100.00.	

Acetmetacumarsäure,

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C<sup>1</sup>H=CH---COOH)(O<sup>3</sup>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O).

Behufs Darstellung dieser Verbindung wird ein Gemisch aus 1 Theil Metoxybenzaldehyd, 7 Theilen wasserfreien, gepulverten Natriumacetats und 5 Theilen Essigsäureanhydrid in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben fünf Stunden lang im Sieden erhalten. Das Reactionsproduct wird, bevor es erstarrt, in heisses Wasser gegossen, welches das vorhandene Natriumacetat auflöst und das überschüssige Essigsäureanhydrid zersetzt, während sich ein dunkles Oel abscheidet. Man trennt davon die wässrige Lösung durch Decantiren, nimmt das Oel in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung, um unzersetzten Metoxybenzaldehyd, resp. gebildeten Acetmetoxybenzaldehyd zu ent-

fernen, mit einer Lösung von Natriumbisulfit. Man entzieht darauf der ätherischen Lösung die darin vorhandene Acetmetacumarsäure durch Schütteln mit Natriumcarbonatlösung. Bei dem Ansäuern der letzteren mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich die Acetmetacumarsäure in Form weisser Krystallnadeln ab, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser constant bei 151° schmelzen. Man darf die Säure nicht allzulange mit Wasser kochen, wenn man die Abspaltung der Acetylgruppe völlig vermeiden will.

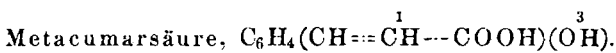
Die Acetmetacumarsäure löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether sowie Benzol und wird aus der Auflösung in Benzol durch Ligroin gefällt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>11</sub>	132	64.08	64.43	64.27
H <sub>10</sub>	10	4.85	5.12	5.06
O <sub>4</sub>	64	31.07	—	—
	206	100.00.		

Eine neutrale Lösung von acetmetacumarsaurem Ammoniak (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) giebt die folgenden Reactionen:

Zinksulfat fällt daraus ein weisses Zinksalz, welches sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lässt. Kupfersulfat erzeugt einen weissgrünen, in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe löslichen Niederschlag. Auf Zusatz von Silbernitrat scheidet sich ein weisses Silbersalz aus, das aus einer Auflösung in siedendem Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Bleiacetat giebt einen weissen Niederschlag, der sich beim Erhitzen harzig zusammenzieht.



Die Acetmetacumarsäure lässt sich durch Erhitzen mit Alkalilauge leicht entacetyliren. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich die Metacumarsäure auf Zusatz von Schwefelsäure als braune Krystallmasse ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewinnt man sie in Form starker, weisser Prismen, die bei 191° schmelzen. Die Metacumarsäure ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit hellgelber Farbe, welche beim Erhitzen in ein dunkles Roth übergeht.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>9</sub>	108	65.85	65.76
H <sub>8</sub>	8	4.87	4.93
O <sub>3</sub>	48	29.28	—
	164	100.00.	

Eine wässrige Lösung ihres neutralen Ammoniaksalzes (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) giebt die folgenden Reactionen:

Zinksulfat fällt daraus ein selbst in siedendem Wasser schwer lösliches Zinksalz. Kupfersulfat erzeugt einen hellgrünen und Bleiacetat einen voluminösen, weissen Niederschlag. Auf Zusatz von Silbernitrat scheidet sich ein weisses, krystallinisches Silbersalz ab, das sich beim Kochen nur langsam schwärzt.

Die Metacumarsäure lässt sich unschwer auch erhalten, wenn man das schön krystallisirte salpetersaure Salz der Metadiazozimmsäure,  $C_6H_4(COOH)(N \equiv \overset{1}{N} \cdots \overset{3}{N} O_3)$ , welches kaum explosive Eigenschaften besitzt, mit Wasser kocht. Das soeben erwähnte Salz bildet sich, wie S. Gabriel neuerdings im hiesigen Laboratorium beobachtet hat, leicht, wenn man *m*-Amidozimmsäure in Salpetersäure suspendirt; die zur Diazotirung erforderliche Menge salpetrigsauren Natriums hinzubringt und die entstandene Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Salpetersäure versetzt.

Hydrometacumarsäure,  $C_6H_4(CH_2 \cdots \overset{1}{CH_2} \cdots COOH)(OH)^3$ .

Wenn man 1 Theil Metacumarsäure mit 40—50 Theilen Wasser und 40 Theilen festen, 4procentigen Natriumamalgams eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, die vom Quecksilber abgegossene, alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure ansäuert und mit Aether ausschüttelt, so hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers die Hydrometacumarsäure in langen, spiessigen Nadeln. Die Verbindung scheidet sich im reinen Zustande ab, wenn man ihre Auflösung in Benzol mit Ligroin versetzt. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich und schmilzt im reinen Zustande bei  $111^0$ .

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>9</sub>	108	65.06	64.89
H <sub>10</sub>	10	6.02	6.27
O <sub>3</sub>	48	28.92	—
	166	100.00.	

Eine wässrige Auflösung des neutralen Ammoniaksalzes der Hydrometacumarsäure (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) giebt die folgenden Reactionen:

Zinksulfat erzeugt einen weissen, flockigen, beim Kochen der Flüssigkeit ungelöst bleibenden Niederschlag, Kupfersulfat ruft eine grüne und Bleiacetat eine weisse, krystallinische Fällung hervor. Silbernitrat fällt ein weisses Silbersalz, welches sich beim Kochen nicht schwärzt, in siedendem Wasser löslich ist und sich daraus beim Erkalten krystallinisch wieder abscheidet.



Die Hydrometacumarsäure ist bereits vor einigen Jahren von J. Braunstein <sup>1)</sup> durch Schmelzen von *m*-sulfohydrozimmtsäurem Natrium mit Kaliumhydrat dargestellt worden. Die beschriebenen Eigenschaften der Säure stimmen mit den von J. Braunstein beobachteten überein.

Methylmetacumarsäure,  $C_6H_4(CH=CH^1-COOH)(OCH_3^3)$ .

Dieselbe kann durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Methylmethoxybenzaldehyd bereitet werden.

Bessere Ausbeuten als auf diesem Wege erhält man, wenn man eine methylalkoholische Lösung von 2 Theilen Metacumarsäure, 1 Theile Kaliumhydrat und 5 Theilen Methyljodid in verschlossenen Gefässen einige Stunden bei 100° digerirt. Man versetzt das Reactionsproduct mit Wasser, verdunstet den Methylalkohol, nimmt das ausgeschiedene Oel in Aether auf, verdunstet den Aether und erhitzt den Rückstand, welcher aus dem Methyläther der Methylmetacumarsäure besteht, mit verdünnter Kalilauge, bis man eine klare Lösung erhält. Salzsäure scheidet daraus die durch Verseifen des Methyläthers gebildete Methylmetacumarsäure ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird dieselbe in langen, weissen Nadeln erhalten, welche bei 115° schmelzen.

Die Methylmetacumarsäure löst sich unschwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>10</sub>	120	67.42	67.57
H <sub>10</sub>	10	5.61	5.71
O <sub>3</sub>	48	26.97	—
	178	100.00.	

Aus einer mit Ammoniak genau neutralisirten, wässerigen Lösung der Methylmetacumarsäure (Löslichkeitsverhältniss 1:50) wird durch Zinksulfat ein weisses, flockiges, sehr schwer lösliches Zinksalz, durch Kupfersulfat ein hellgrünes, krystallinisches Kupfersalz, durch Bleiacetat ein weisses, in viel siedendem Wasser lösliches Bleisalz und durch Silbernitrat ein weisses Silbersalz gefällt, das sich aus siedendem Wasser unverändert umkrystallisiren lässt.

Methylhydrometacumarsäure,

$C_6H_4(CH_2-CH_2^1-COOH)(OCH_3^3)$ .

Ebenso wie die Metacumarsäure wird auch die Methylmetacumarsäure in eine um zwei Wasserstoffatome reichere, sogenannte Hydrosäure

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation (Zürich). Gedruckt in München (Theodor Ackermann) 1876.

umgewandelt, wenn man ihre wässrige Lösung mit Natriumamalgam erhitzt. Säuert man nach Beendigung der Reaction die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, so erhält man durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des Aethers aus dem Aetherauszuge die Methylhydrometacumarsäure in Form eines schwerflüssigen Oeles, welches bei mehrtägigem Verweilen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure zu langen, durchsichtigen Nadeln erstarrt. Die Verbindung ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so leicht löslich, dass man sie durch Umkrystallisiren nicht wohl reinigen kann. Wir haben die Substanz zwischen Fliesspapier gut abgepresst und das dadurch erhaltene, bei 51° schmelzende Krystallpulver alsbald der Elementaranalyse unterworfen.

	Theorie		Versuch
C <sub>10</sub>	120	66.66	66.13
H <sub>12</sub>	12	6.67	6.66
O <sub>3</sub>	48	26.67	—
	180	100.00.	

Eine wässrige Lösung des neutralen Ammoniaksalzes der Methylhydrometacumarsäure (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) giebt die folgenden Reactionen:

Zinksulfat fällt daraus ein schwer lösliches, weisses Zinksalz, Kupfersulfat ein grünes Kupfersalz, Bleiacetat einen weissen, krystallinischen Niederschlag und Silbernitrat ein weisses Silbersalz, das sich aus siedendem Wasser unverändert umkrystallisiren lässt.

In der Beschreibung des früher erwähnten Patentes und besonders in der Beschreibung eines am 27. Mai dieses Jahres ausgelegten Zusatzpatentes (F. 1308) ist angegeben, dass bei der Nitrirung von Metoxybenzaldehyd drei isomere Mononitroproducte erhalten werden, und dass durch Nitrirung des Methylmetoxybenzaldehyds ebenfalls drei isomere Mononitroproducte entstehen. Wir können diese Angaben zum Theil bestätigen, zum Theil haben wir aber durchaus abweichende Resultate erhalten und glauben daher auch unsere, nach dieser Richtung gemachten Beobachtungen etwas ausführlicher darlegen zu sollen.

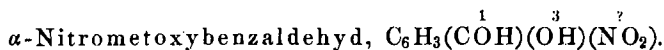
#### Nitrirung des Metoxybenzaldehyds.

Wenn man nach der Patentvorschrift 1 Theil Metoxybenzaldehyd in 5 Theile gut abgekühlter Salpetersäure von 1.4 Volumgewicht einträgt, oder wenn man 1 Theil Metoxybenzaldehyd mit 10 Theilen Salpetersäure von 1.1 Volumgewicht erwärmt und nach beendigter Reaction die Flüssigkeit in Wasser giesst, resp. mit Wasser verdünnt,

so scheidet sich eine gelbe Krystallmasse in reichlicher Menge aus, welche sich nach dem Trocknen nur zum Theil in Benzol resp. Chloroform löst. Der in diesen Lösungsmitteln unlösliche Theil schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei  $166^{\circ}$ , wir bezeichnen denselben als  $\beta$ -Nitrometoxybenzaldehyd. Der in Chloroform, resp. Benzol lösliche Theil erwies sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge zweier verschiedener Verbindungen, welche zweckmässig durch ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen von Benzol und Ligroin von einander getrennt werden. In diesem ist ein bei  $138^{\circ}$  schmelzender Körper schwer löslich, während die sich darin leicht lösende Verbindung nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei  $128^{\circ}$  schmilzt. Wir nennen die letztere  $\alpha$ -Nitrometoxybenzaldehyd und die bei  $138^{\circ}$  schmelzende Substanz  $\gamma$ -Nitrometoxybenzaldehyd.

Die drei isomeren Verbindungen lassen sich auch nach einer in der Beschreibung des Zusatzpatentes enthaltenen Vorschrift trennen.

Wenn man das Product der Nitrirung von Metoxybenzaldehyd in heissem Wasser löst, die Krystallblättchen, welche sich ausscheiden, solange die Temperatur der Lösung nicht unter  $50^{\circ}$  gesunken ist, rasch auf einem Filter sammelt und sie mehrfach umkrystallisirt, so erhält man reinen, bei  $128^{\circ}$  schmelzenden  $\alpha$ -Nitrometoxybenzaldehyd. Aus der von dieser Verbindung abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich bei weiterem Erkalten ein Gemenge von Nadeln und Prismen ab. Behandelt man dasselbe mit siedendem Chloroform, so bleibt der in Nadeln krystallisirende, bei  $166^{\circ}$  schmelzende  $\beta$ -Nitrometoxybenzaldehyd ungelöst zurück. Die Chloroformlösung hinterlässt einen Rückstand, aus welchem durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin der in Prismen krystallisirende, bei  $138^{\circ}$  schmelzende  $\gamma$ -Nitrometoxybenzaldehyd isolirt werden kann.



Die Verbindung krystallisirt in gelben Blättchen, welche bei  $128^{\circ}$  schmelzen, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter und leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin löslich sind.

#### Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>7</sub>	84	50.294	49.92	—
H <sub>5</sub>	5	2.994	3.32	—
N	14	8.382	—	8.17
O <sub>4</sub>	64	38.330	—	—
	167	100.000.		

$\beta$ -Nitrometoxymethylbenzaldehyd,  $C_6H_3(COH)(OH)(NO_2)$ .

Die Substanz ist in Wasser leichter löslich als die soeben beschriebene isomere Verbindung, löst sich auch in Alkohol und Aether, ist aber sehr schwer löslich in Benzol sowie Chloroform und krystallisiert in Nadeln, die bei 166° schmelzen.

## Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	50.29	49.98 pCt.
H	2.99	3.29 »
N	8.38	8.49 »

 $\gamma$ -Nitrometoxymethylbenzaldehyd,  $C_6H_3(COH)(OH)(NO_2)$ .

Dieser Körper krystallisiert in Prismen, ist in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht und in Ligroin schwer löslich. Er schmilzt bei 138°.

## Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	50.29	50.16 pCt.
H	2.99	3.19 »
N	8.38	8.08 »

Die drei beschriebenen isomeren Nitrometoxymethylbenzaldehyde lassen sich ohne Schwierigkeit in drei isomere Nitromethylmetoxymethylbenzaldehyde umwandeln, wenn man sie in methylalkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Kaliumhydrat und einem geringen Ueberschusse von Jodmethyl digerirt, nach beendigter Einwirkung Wasser hinzufügt, den Methylalkohol verjagt und die sich dabei ausscheidende Krystallmasse aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

 $\alpha$ -Nitromethylmetoxymethylbenzaldehyd,  $C_6H_3(COH)(OCH_3)(NO_2)$ .

Die aus dem  $\alpha$ -Nitrometoxymethylbenzaldehyd erhaltene Verbindung ist eine in verfilzten, weissen Nadeln krystallisierende, bei 107° schmelzende Substanz, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, und schwer in Wasser löst.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>8</sub>	96	53.04	52.87
H <sub>7</sub>	7	3.87	4.10
N	14	7.73	—
O <sub>4</sub>	64	35.36	—
	181	100.00.	

$\beta$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd,  $C_6H_3 \cdot (COH)^1(OCH_3)^3(NO_2)^2$ .

Das aus dem  $\beta$ -Nitromethoxybenzaldehyd erhaltene Methylproduct krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen, welche bei 82—83° schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer aber in Wasser.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	53.04	52.77 pCt.
H	3.87	4.01 »

$\gamma$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd,  $C_6H_3(COH)^1(OCH_3)^3(NO_2)^4$ .

Das Methylderivat des  $\gamma$ -Nitromethoxybenzaldehyds krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, welche bei 98° schmelzen, in Alkohol, Aether, sowie Benzol löslich und in Wasser schwer löslich sind.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	53.04	52.96 pCt.
H	3.87	4.22 »

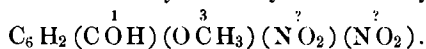
Die beschriebenen drei isomeren Nitromethylmethoxybenzaldehyde sind diejenigen, welche nach der Beschreibung des Zusatzpatentes auch bei der Nitrirung von Methylmethoxybenzaldehyd entstehen sollen. Wir haben die drei genannten Verbindungen auf diesem Wege bislang nicht erhalten; die einschlägigen Versuche haben vielmehr zu den im Nachstehenden beschriebenen Ergebnissen geführt:

#### Nitrirung von Methylmethoxybenzaldehyd.

Wenn man Methylmethoxybenzaldehyd (1 Mol.) in eine gut gekühlte Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Kaliumnitrat in concentrirter Schwefelsäure tropfenweise einträgt und dafür Sorge trägt, dass die Temperatur während der Nitrirung 20° niemals übersteigt, so erhält man beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser eine sehr reichliche Ausscheidung einer weissen Krystallmasse, welche sich bei der Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln alsbald als ein Gemisch von zwei verschiedenen Verbindungen zu erkennen giebt. Die eine derselben ist in siedendem Wasser leicht löslich, die andere darin nahezu unlöslich. Der unlösliche Theil wird durch Umkrystallisiren aus Benzol, in starken, bei 155° schmelzenden Prismen, der lösliche Theil nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser in weissen, bei 110° schmelzenden Nadeln erhalten. Da der Schmelzpunkt beider Körper sich bei dem Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungs-

mitteln nicht mehr ändert, so glauben wir, beide als chemische Individuen ansprechen zu dürfen. Die Elementaranalyse hat ergeben, dass beide Dinitroderivate des Méthylmetoxybenzaldehyds sind. Wir bezeichnen die bei 110° schmelzende Substanz als  $\alpha$ -, den bei 155° schmelzenden Körper als  $\beta$ -Dinitromethylmetoxybenzaldehyd.

$\alpha$ -Dinitromethylmetoxybenzaldehyd,



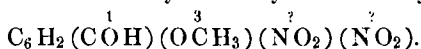
Der bei 110° schmelzende  $\alpha$ -Dinitromethylmetoxybenzaldehyd krystallisirt aus Wasser in schönen, weissen Nadeln. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, sehr schwer aber in Ligroin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>8</sub>	96	42.48	42.37	—
H <sub>6</sub>	6	2.65	3.02	—
N <sub>2</sub>	28	12.39	—	12.15
O <sub>6</sub>	96	42.48	—	—
	226	100.00.		

In weit grösserer Menge bildet sich der

$\beta$ -Dinitromethylmetoxybenzaldehyd,



Die bei 155° schmelzende Verbindung löst sich, wie schon bemerkt, fast nicht in Wasser; von Alkohol, Chloroform und Benzol wird sie beim Erwärmen aufgenommen und scheidet sich aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel beim Erkalten in derben, weissen Prismen wieder ab.

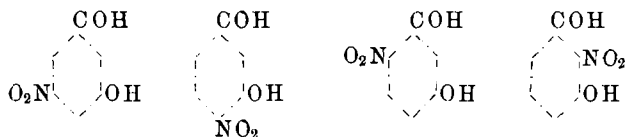
Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	42.48	42.61 pCt.
H	2.65	2.90 »
N	12.39	12.27 »

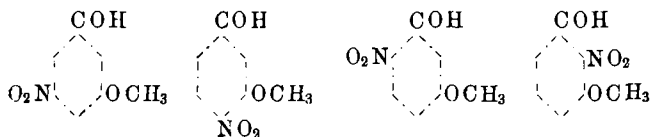
Wir haben den Methylmetoxybenzaldehyd unter den verschiedensten Bedingungen zu nitriren versucht, Salpetersäure von den verschiedensten Concentrationen und bei den verschiedensten Temperaturen darauf einwirken lassen, bei Anwendung von Salpeterschwefelsäure oder einer Auflösung von Salpeter in Schwefelsäure jeden Ueberschuss von Salpetersäure resp. Salpeter sorgfältig vermieden, dabei aber immer die beiden oben erwähnten Dinitroderivate des Methylmetoxybenzaldehyds und niemals einen der aus den drei isomeren Mononitro-

metoxybenzaldehyden unschwer darstellbaren drei isomeren Mononitromethylmetoxybenzaldehyde erhalten.

Was nun die Stellung der Nitrogruppe in den nitrirten Metoxybenzaldehyden anlangt, so können der Theorie nach aus dem Metoxybenzaldehyd vier isomere Mononitroderivate entstehen, deren Constitution die folgenden vier Schemata veranschaulichen:

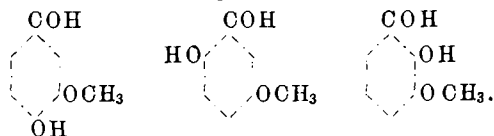


und denen vier Mononitromethylmetoxybenzaldehyde von den Formeln:



entsprechen.

Da bei der Nitrirung phenolartiger Körper die Nitrogruppe gewöhnlich in die Ortho- oder Parabeziehung zum Phenolhydroxyl tritt, so hat man für die aus dem Metoxybenzaldehyd dargestellten drei isomeren Nitromethoxybenzaldehyde und für die daraus erhaltenen drei isomeren Nitromethylmetoxybenzaldehyde in erster Linie die in beiden Reihen zuletzt aufgeführten drei Formeln ins Auge zu fassen. Den fraglichen drei nitrirten Methylmetoxybenzaldehyden entsprechen drei hydroxylirte Methylmetoxybenzaldehyde, deren Constitution durch die nachstehenden Schemata wiedergegeben wird:



Die erste Formel kommt dem Vanillin, die zweite dem von W. H. Max Müller und dem einen von uns<sup>1)</sup> aus Methylhydrochinon dargestellten  $\alpha$ -Metamethoxysalicylaldehyd und die dritte dem von P. Koppe und dem einen von uns<sup>2)</sup> neben Vanillin aus dem Guajacol bereiteten  $\beta$ -Metamethoxysalicylaldehyd zu.

Sind daher die beschriebenen Nitromethylmetoxybenzaldehyde nach den fraglichen drei Formeln zusammengesetzt, so müssen sie in Vanillin, sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Metamethoxysalicylaldehyd übergehen,

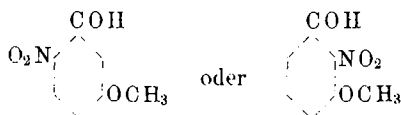
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1990.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 2022.

wenn sie unter analogen Bedingungen, wie diese für die Umwandlung von *m*-Nitrobenzaldehyd in Methoxybenzaldehyd angegeben sind, amidirt, diazotirt und darauf hydroxyliert werden.

Die erwähnten Reactionen verlaufen bei den drei isomeren Nitromethylmethoxybenzaldehyden nicht mehr so glatt, wie bei dem *m*-Nitrobenzaldehyd. In der That erhält man jedoch auf diese Weise aus dem bei 98° schmelzenden  $\gamma$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd, welcher durch Methylierung des bei 138° schmelzenden  $\gamma$ -Nitromethoxybenzaldehyds entstanden ist, ein nach Vanillin riechendes Product. Obschon uns die Bereitung völlig reinen Vanillins auf dem angegebenen Wege bis jetzt nicht gelungen ist, so halten wir doch die Darstellbarkeit dieser Verbindung aus dem  $\gamma$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd für genügend sicher nachgewiesen, um daraus die Stellungenbeziehung der Nitrogruppe zu dem Aldehydrest (COH) in der zuletzt genannten Substanz folgern zu können. Da das Vanillin ein parahydroxyliertes Methylmethoxybenzaldehyd ist, so muss der  $\gamma$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd als paranitriertes Methylmethoxybenzaldehyd und der  $\gamma$ -Nitromethoxybenzaldehyd als paranitriertes Methoxybenzaldehyd aufgefasst werden. Wir haben demgemäss die Stellung der Nitrogruppe in den Formeln der zuletzt erwähnten beiden Verbindungen bezeichnet. Das mehrfach angeführte Patent basirt auf der soeben discutirten Darstellungsweise des Vanillins.

Am glattesten verläuft der Process der Amidirung, Diazotirung u. s. w. mit dem bei 82—83° schmelzenden  $\beta$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd, welcher sich aus dem bei 166° schmelzenden  $\beta$ -Nitromethoxybenzaldehyd gewinnen lässt. Das daraus bis jetzt erhaltene Product stimmt jedoch in seinen Eigenschaften weder mit dem  $\alpha$ -, noch mit dem  $\beta$ -Metamethoxysalicylaldehyd überein. Es erscheint uns daher zweifelhaft, ob die Zusammensetzung des  $\beta$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyds in der That durch eine der beiden Formeln:



auszudrücken ist; wir halten es vielmehr für möglich, dass dieselbe

der Formel:  $\begin{array}{c} \text{COH} \\ | \\ \text{O}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{OCH}_3 \end{array}$  entspricht.

Aus dem bei 107° schmelzenden  $\alpha$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd, welcher aus dem bei 128° schmelzenden  $\alpha$ -Nitromethoxybenzaldehyd gewonnen wird, haben wir bislang durch Amidirung, Diazotirung u. s. f. nur undefinirbare, harzige Producte erhalten.



In der Beschreibung des mehrfach erwähnten Zusatzpatentes sind der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrometoxybenzaldehyd resp. deren Methyl-derivate als  $\alpha$ - und  $\beta$ -*o*-Nitrometoxybenzaldehyde, bezw. als  $\alpha$ - und  $\beta$ -*o*-Nitrometamethoxybenzaldehyde bezeichnet. Wir haben daher geprüft, ob diese Körper nicht vielleicht durch andere Reactionen als Derivate des Orthonitrobenzaldehyds gekennzeichnet sind. Durch ein von der badischen Anilin- und Sodafabrik <sup>1)</sup> genommenes Patent ist es bekannt geworden, dass in glattester Weise krystallisirter Indigo entsteht, wenn man eine Auflösung des *o*-Nitrobenzaldehyds in Aceton mit Alkalilauge gelinde erwärmt. Wir haben den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitromethylmetoxybenzaldehyd der gleichen Reaction unterworfen, dabei aber bislang nur amorphe, tiefgefärbte Harze und nicht krystallisirte Farbstoffe erhalten, welche sich ohne Weiteres als Abkömmlinge des Indigo charakterisiren lassen. Wir haben unsere Versuche nach dieser Richtung zunächst nicht fortgesetzt, um nicht in unberechtigter Weise in eine von anderer Seite begonnene Untersuchung einzugreifen und beschränken uns zur Zeit darauf, zu constatiren, dass die Auffassung des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrometoxybenzaldehyds als Derivate des *o*-Nitrobenzaldehyds der weiteren experimentellen Begründung bedarf.

#### 416. Ferd. Tiemann und R. Kraaz: Zur Constitution des Eugenols.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat D; vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juni von Hrn. Tiemann.)

Der eine von uns ist durch die von ihm in Gemeinschaft mit N. Nagai <sup>2)</sup> nachgewiesene Bildung von Acetvanillin aus Aceteugenol, welche unter analogen Bedingungen wie die Bildung von Benzaldehyd aus den Gliedern der Zimmtreihe und wie die Bildung von Anisaldehyd aus dem Anethol erfolgt, früher zu der Ansicht geführt worden, dass die von E. Erlenmeyer und M. Wassermann <sup>3)</sup> gemachte Annahme, das Eugenol  $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)(OH)$  enthalte eine nach der Formel:  $---CH::CH---CH_3$ , zusammengesetzte Kohlenstoffseitenkette, die richtige sei. Nachdem N. Nagai und der eine von uns <sup>4)</sup> gezeigt

<sup>1)</sup> Deutsches Patent, unter No. 8384 am 23. Februar 1882 angemeldet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 52.

<sup>3)</sup> Sitzungsberichte der Bayr. Akad. d. Wissenschaften 1875, 114. Ann. Chem. Pharm. CLXXIX, 387.

<sup>4)</sup> Diese Berichte X, 201.