

bildung und seinen sonstigen Merkmalen zu erkennen; es zeigt sich in jeder Beziehung mit dem direct aus den Nüssen dargestellten α -Hydrojuglon identisch. Der Uebergang wird übrigens durch die Anwesenheit eines Oxydationsmittels beschleunigt, und daher kommt es, dass man auch aus dem β -Hydrojuglon das Juglon als Oxydationsproduct erhält, wenn man seine alkoholische Lösung einige Minuten lang mit saurer Eisenchloridlösung kocht.

Der so leicht sich vollziehende Uebergang der beiden Phenole in einander lässt vermuthen, dass sie auch in Betreff ihrer Structur in sehr naher gegenseitiger Beziehung stehen. Es darf wohl mit Sicherheit angenommen werden, dass die Isomerie beider Verbindungen durch die verschiedenen Lagerungsverhältnisse ihrer Hydroxyle bedingt ist. Und da dem β -Hydrojuglon die Fähigkeit abgeht, bei der Oxydation ein Chinon zu bilden, so glaube ich, dass bei der Entstehung dieser Substanz aus dem α -Hydrojuglon eines derjenigen Hydroxyle gewandert ist, welche an der Chinonbildung theilhaftig sind, und für welche man gegenwärtig die Parastellung annimmt. Construiert man sich für das α -Hydrojuglon die beiden Schemata, welche dem Sinne der von Bernthsen und Semper¹⁾ sowie von mir²⁾ ausgesprochenen Ansichten am besten entsprechen, so wird man finden, dass die Verschiebung des Hydroxyls (wenn sie sich innerhalb eines Benzolkerns hält) für jedes Schema in vierfach verschiedener Weise erfolgen kann.

Die eingehende Untersuchung des β -Hydrojuglons möchte ich mir vorbehalten.

Freiburg i/B., den 28. Sept. 1885. Laborat. des Prof. Baumann.

509. M. Ulrich: Zur Synthese des Vanillins.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vier *m*-Methoxymononitrobenzaldehyde.

Im Jahre 1881 liess sich die Firma Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. unter No. 18016 vom 20. Sept. ein Verfahren zur Darstellung von *m*-Methoxynitrobenzaldehyd patentiren, welches drei Isomere lieferte. Tiemann dagegen behauptete (Diese Ber. XV, 2043 und 3052), nach demselben Verfahren keine Mononitroderivate, sondern zwei Dinitro-*m*-methoxybenzaldehyde erhalten zu haben. Dieselbe Behauptung wiederholt Schnell in diesen Ber. XVII, 1381.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 212.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 478.

Ich habe nach den Angaben des D. R.-P. No. 18016, nämlich durch Nitrierung von *m*-Methoxybenzaldehyd mit Salpetersäure 1,46 bei 0—10° dieselben Resultate erhalten, wie oben genannte Firma. Die Nitrierung vollzieht sich äusserst langsam und lässt sich so verfolgen, dass man Tropfen des Gemisches auf einem Uhrglase mit Wasser verreibt. Schnelle Krystallisation zeigt die eingetretene Nitrierung an. Das Product wird aus Benzol umkrystallisirt.

Zuerst krystallisirt als Hauptmenge der α -Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, Schmelzp. 107°, in dicken, gelben Säulen. Derselbe zeigt die Indigoreaction ausnehmend schön und stark, ist also ein Orthoderivat.

Dann krystallisirt eine kleine Menge spiessiger Nadeln, die ausgelesen wurden. Sie schmelzen bei 82—83° und werden als β -Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd bezeichnet. Auch dieser Aldehyd zeigt die Indigoreaction sicher und schön, ist also das zweite Orthoderivat.

Endlich krystallisiren compacte, blumenkohlähnliche Krystallgebilde mit wohlausgebildeten Säulen durchsetzt, deren Schmelzpunkt bei 97° liegt. Dieser γ -Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd zeigt mit Aceton und Natronlauge nicht die Spur einer Indigoreaction, dagegen bildet sich ein Haufwerk schneeweisser Nadeln, die bei 126° schmelzen und nicht weiter untersucht worden sind.

Dieser Aldehyd war der einzige der entstandenen drei, welcher möglicherweise Vanillin liefern konnte, indessen habe ich durch Amidiren, Diazotiren und Hydroxyliren ein rothes Oel bekommen, welches sich schwer in heissem Wasser löste. Die Lösung scheidet beim Erkalten sehr schnell feine, röthlichweisse Nadeln aus vom Schmelzpunkt 95°, die ebenfalls nicht weiter untersucht worden sind.

Ich bezeichne γ -Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd als Metaderivat, da es mir gelungen ist ¹⁾, den vierten fehlenden Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, das Paraderivat, da es Vanillin liefert, darzustellen.

Als Ausgangsmaterial dient der Metanitrobenzaldehyd, welcher nach bekannten Methoden in *m*-Methoxyzimmtsäuremethyläther verwandelt wird. Dieser Aether liefert durch Nitrierung mit Salpetersäure 1,46 bei 0° ein Nitroproduct, aus welchem sich durch Krystallisation aus der 10fachen Menge Alkohol das Paraderivat isoliren lässt. Der *p*-Nitro-*m*-methoxyzimmtsäuremethyläther schießt zuerst in derben, flachen, weissen Nadeln an, Schmelzpunkt 163°. Die erste Krystallisation beträgt 65 pCt. des angewandten Aethers.

Kocht man diesen Aether mit berechneter Menge 0,5-procentiger Kalilauge, so wird er verseift, und trägt man in die Lösung des entstandenen zimmtsauren Kalisalzes eine 1-procentige Lösung von Kaliumpermanganat ein, bis aus dem Filtrate durch Säure kein Nieder-

¹⁾ D. R.-P. No. 32914 vom 27. November 1884.

schlag mehr entsteht, so ist die Oxydation beendet und der *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd theils mit dem Manganniederschlage ausgefallen, theils in Lösung. Man erwärmt auf 75°, filtrirt und lässt erkalten, ein Theil des Aldehyds krystallisirt in haarfeinen Nadeln, der andere Theil wird der Lösung durch Ausschüttelung entzogen. Er schmilzt bei 62°, ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol u. s. w. und giebt mit Aceton und Natronlauge zunächst eine farblose Lösung, aus welcher nach einiger Zeit feine Nadeln krystallisiren. Der Schmelzpunkt dieses Condensationsproductes ist 84°.

Der Aldehyd ist also wesentlich verschieden von den drei anderen in Krystallform, Schmelzpunkt und Verhalten gegen Aceton und Natronlauge. Nach dem im D. R.-P. No. 18016 der Firma Meister, Lucius & Brüning vom 20. September 1881 erwähnten Verfahren zur Ueberführung der Nitrogruppe in eine Hydroxylgruppe lässt sich der *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd in Vanillin verwandeln.

Hr. Dr. Pfaff lässt im hiesigen Universitätslaboratorium die Arbeit fortsetzen.

Genf, im September 1885.

510. H. Hager: Ueber einige Derivate des Diphenylaminurethans.

[Aus dem Tübinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Urethane der Benzolreihe zeigen in mannichfacher Beziehung ein ähnliches Verhalten wie die aromatischen Säureamide. Beide können zur Charakterisirung der Basen verwendet werden, da sie meist ein grosses Krystallisationsvermögen zeigen und sich ohne Zersetzung chloriren, bromiren und nitriren lassen, wobei der substituierende Bestandtheil in beiden Fällen dieselbe Stellung einnimmt. Dabei ist zu bemerken, dass, während die Säureamide stets einen höheren Schmelzpunkt zeigen wie die zugehörigen Basen, der Schmelzpunkt im Benzolkern substituierter Basen stets durch den Eintritt der Gruppe COOC_2H_5 bedeutend erniedrigt wird. Die Urethane der Benzolreihe zeichnen sich nun dadurch vor den Säureamiden entschieden aus, dass sie weit häufiger wie diese interessanten Zersetzungen unterworfen