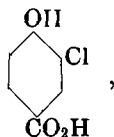


schliessung zum  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester<sup>1)</sup> auf die nach Semmler aus Pulegon darstellbare  $\beta$ -Methyladipinsäure übertragen habe und so zum Methyl- $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester gelangt bin. Durch Einführung der *i*-Butylgruppe in diesen und Abspaltung der Carbäthoxylgruppe hoffe ich zu einem Isomeren des Menthons mit 5-gliedrigem Kohlenstoffring zu gelangen, an dem sich die von Tiemann beim Uebergang von *i*-Pulegon in Pulegon vermuthete Ring-erweiterung<sup>2)</sup> vielleicht experimentell prüfen lässt.

260. K. Auwers: Notiz über einige Derivate der *p*-Oxybenzoësäure und Anissäure.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries).

Die Angaben in der Litteratur über die Eigenschaften der *m*-Chlor-*p*-oxybenzoësäure,



widersprechen sich; über die entsprechende jodirte Säure liegt nur eine ältere Arbeit vor. Da ich für kryoskopische Zwecke Ester der vollkommen reinen Säuren und verwandter Substanzen bedurfte, habe ich diese beiden Verbindungen, sowie einige Abkömmlinge der Anissäure, von Neuem dargestellt und theile im Folgenden kurz die hierbei gemachten Beobachtungen mit.

*m*-Chlor-*p*-oxybenzoësäure.

Eine gechlorte *p*-Oxybenzoësäure ist zuerst von Peltzer<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Chlorgas auf das trockene Silbersalz der *p*-Oxybenzoësäure dargestellt worden. Den Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisirten und sublimirten Säure giebt er zu 187.5—188° an.

Später erhielt Lössner<sup>4)</sup> aus *p*-Oxybenzoësäure und Antimonpentachlorid eine Chloroxybenzoësäure, die in allen Eigenschaften mit der Peltzer'schen Säure übereinstimmte, aber bei 169—170° schmolz.

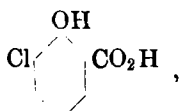
<sup>1)</sup> Diese Ber. 26, 102.

<sup>2)</sup> Diese Ber. 30, 32.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 146, 286.

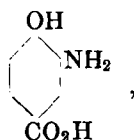
<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 13, 432.

Hasse<sup>1)</sup> endlich gewann aus *o*-Chlorphenol, Tetrachlorkohlenstoff und Alkali eine Säure, die ihrer Zusammensetzung und Bildungsweise nach *o*-Chlorsalicylsäure,



oder *m*-Chlor-*p*-oxybenzoësäure sein konnte. Da die Säure durch Eisenchlorid nicht violett, sondern gelb bis braun gefärbt wurde, entschied sich Hasse für die letztere Auffassung. Der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei 164—165°.

Als Ausgangsmaterial für eine neue Synthese der *m*-Chlor-*p*-oxybenzoësäure diente die kürzlich von Röhrig und mir<sup>2)</sup> beschriebene *m*-Amido-*p*-oxybenzoësäure,



deren Amidogruppe nach dem Sandmeyer'schen Verfahren durch Chlor ersetzt wurde. Das Reactionsproduct schied sich als schweres, weisses Pulver aus, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder durch Sublimation leicht gereinigt werden konnte. Die so erhaltene Säure zeigte alle von den früheren Forschern angegebenen Eigenschaften; ihr Schmelzpunkt lag constant bei 165—166°.

Nach den nahe übereinstimmenden Beobachtungen von Lössner, Hasse und mir liegt somit der Schmelzpunkt der *m*-Chlor-*p*-oxybenzoësäure jedenfalls zwischen 165° und 170°; ob Peltzer eine isomere Säure unter Händen hatte, oder, was wahrscheinlicher ist, seine Schmelzpunktsangabe auf einem Irrthum beruht, bleibt dahingestellt.

Der Methylester der Säure wurde in üblicher Weise durch Digestion mit Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Ligroïn gereinigt. Er schmilzt bei 106—107°, bildet derbe, flache Nadeln und ist mit Ausnahme von Ligroïn und Wasser in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_3$ .

Procente: Cl 19.03.

Gef. » » 18.51.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 2192.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 988.

*m*-Jod-*p*-oxybenzoësäure.

*m*-Jod-*p*-oxybenzoësäure ist von Peltzer<sup>1)</sup> durch Kochen von *p*-Oxybenzoësäure mit Jod und Jodsäure dargestellt worden. Nach seinen Angaben soll die Säure constant bei 160<sup>o</sup> schmelzen und sich bei 192<sup>o</sup> unter Entwicklung von Joddämpfen zersetzen. In Beilstein's Handbuch<sup>2)</sup> ist 192<sup>o</sup> als der Schmelzpunkt der Säure angegeben.

Die Säure liess sich leicht aus der *m*-Amido-*p*-oxybenzoësäure durch Diazotirung und Digestion mit Jodkalium auf dem Wasserbade darstellen. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung hatte sich ein bedeutender Niederschlag ausgeschieden, der mehrfach aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle und etwas schwefliger Säure umkrystallisirt wurde. Die so gereinigte Säure krystallisirte in flachen, glänzenden Nadeln und schmolz scharf und constant bei 173.5—174.5<sup>o</sup>.

Analyse: Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>JO<sub>3</sub>.

Procente: J 48.10.

Gef. » » 47.72.

In Alkohol und Aether ist die Verbindung leicht löslich, mässig in Eisessig und heissem Wasser, wenig in siedendem Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroïn.

Da der gefundene Schmelzpunkt von Peltzer's Angabe wesentlich abwich, wurde die Säure zum Vergleich genau nach seiner Vorschrift dargestellt. Das so gewonnene Präparat besass jedoch gleichfalls den constanten Schmelzpunkt 173.5—174.5<sup>o</sup> und war in jeder Beziehung mit der aus *m*-Amido-*p*-oxybenzoësäure dargestellten Substanz identisch.

Der Methylester, aus der Säure durch Digestion mit Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellt, krystallisirte aus siedendem Ligroïn in glänzenden Nadeln vom Schmp. 155—156<sup>o</sup>. Den gleichen hohen Schmelzpunkt zeigte ein Präparat, das aus dem Silbersalz der Säure mit Jodmethyl gewonnen worden war.

Analyse: Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>JO<sub>3</sub>.

Procente: J 45.68.

Gef. » » 45.82.

Die durch Verseifung des Esters mit Natronlauge und Ansäuern zurückgewonnene *m*-Jod-*p*-oxybenzoësäure schmolz ohne weitere Reinigung wie zuvor bei 173.5—174.5<sup>o</sup>.

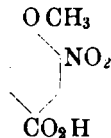
*m*-Amidoanissäure.

Eine Amidoanissäure ist zuerst von Zinin<sup>3)</sup> durch Behandlung von Nitroanissäure mit alkoholischem Schwefelammonium erhalten

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 146, 288.    <sup>2)</sup> 3. Aufl. II, 1537.

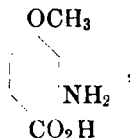
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 92, 327.

und als eine Verbindung vom Schmp.  $180^{\circ}$  beschrieben worden. Andere Forscher, die später mit dieser Säure gearbeitet haben, erwähnen den Schmelzpunkt nicht; nur Paternò und Oliveri<sup>1)</sup>, welche die Säure durch Reduction von Nitroanissäure mit Zinn und Salzsäure darstellten, geben in Uebereinstimmung mit Zinin den Schmelzpunkt zu  $180-181^{\circ}$  an. Da die Constitution der Nitroanissäure, wie mit Sicherheit festgestellt worden ist, der Formel

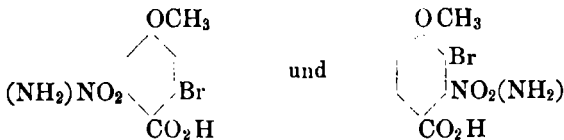


entspricht, so kann auch über die entsprechende Formulierung der daraus gewonnenen Amidoanissäure kein Zweifel bestehen.

Isomer mit dieser Amidosäure soll eine Amidoanissäure sein, die Balbiano<sup>2)</sup> aus einer Bromamidoanissäure durch Einwirkung von Zink und Salzsäure gewann. Diese Säure schmilzt bedeutend höher, nämlich bei  $204-205^{\circ}$ ; auch sollen ihr Silber- und Platindoppel-Salz im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen der älteren Säure sehr unbeständig sein. Balbiano giebt daher seiner Säure die Formel



und lässt für die von ihm dargestellten Bromnitro- und Bromamidoanissäuren die Wahl zwischen den Formeln



offen.

Nach den bekannten Substitutionsregelmässigkeiten sollte indessen auf dem von Balbiano eingeschlagenen Wege nicht eine Ortho-, sondern eine Meta-Amidoanissäure entstehen, d. h. seine Säure sollte nicht isomer, sondern identisch mit der längst bekannten Amidoanissäure sein. Seine Säure ist daher in Beilstein's Handbuch<sup>3)</sup> mit einem Fragezeichen versehen worden.

Da für kryoskopische Untersuchungen die Lösung dieser Frage erwünscht war, habe ich einige Versuche über Amidoanissäure angestellt.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 12, 93.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. 14, 247.

<sup>3)</sup> 3. Aufl. II, 1540.

Anissäure wurde durch kurzes Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure in die bekannte, bei 188—189°. — Salkowski<sup>1)</sup> 1869 bis 187° — schmelzende *m*-Nitroanissäure übergeführt, diese in ihren Methylester verwandelt — Schmp. 109—110°; H. Goldschmidt und Polonowska<sup>2)</sup> 108° — und der Ester in alkoholisch-wässriger Lösung mit Aluminiumamalgam reducirt. Der so gewonnene *m*-Amidoanissäuremethylester krystallisirt aus heissem Ligroin in farblosen Nadeln, die bei 85—86° schmelzen, und löst sich leicht in den meisten Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}NO_3$ .

Procente: N 7.73.

Gef. » » 8.10.

Cahours<sup>3)</sup> erhielt diese Verbindung durch Reduction des Nitroanissäuremethylesters mit alkoholischem Schwefelammonium; der Schmelzpunkt ist nicht angegeben.

Durch kurze Digestion mit Natronlauge wurde der Ester verseift. Beim Ansäuern mit Essigsäure schied sich die freie *m*-Amidoanissäure in concentrisch verwachsenen Nadelchen aus und schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in genauester Uebereinstimmung mit Balbiano's Beobachtung constant bei 204°. Bemerket sei noch, dass die Säure auch dann bei etwa 200° schmolz, wenn bei der Bestimmung des Schmelzpunktes von Anfang an äusserst langsam erhitzt wurde, so dass die ganze Operation etwa eine halbe Stunde dauerte.

Zum Vergleich wurde nunmehr Nitroanissäure einmal mit Zinn und Salzsäure, ein zweites Mal mit alkoholischem Schwefelammonium reducirt. Der erstere Versuch verlief sehr glatt; die aus dem entzintten salzsauren Filtrat durch Natriumacetat ausgefällte rohe Säure schmolz ohne weitere Reinigung bei 201—202°, nach einmaligem Umkrystallisiren bei 203°. Die Reduction durch Schwefelammonium erfolgte bei weitem schwieriger, und es wurde schliesslich nur eine geringe Menge ziemlich dunkel gefärbter Amidosäure erhalten, deren Schmelzpunkt bei 198° lag. Für eine weitere Reinigung reichte die Menge nicht aus.

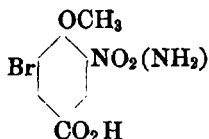
Gegen Silbernitrat und Platinchlorid verhielt sich die mit Zinn und Salzsäure dargestellte Säure genau so wie die mit Aluminiumamalgam gewonnene Substanz: beide Präparate lieferten in neutraler Lösung ein weisses Silbersalz, das in der Kälte beständig war, beim Kochen mit Wasser aber allmählich zersetzt wurde. Auch die Platinsalze schieden erst beim Erwärmen Platin ab.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 163, 8.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2411.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 109, 26.

Es ergibt sich somit, dass die älteren Angaben über die Amidoanissäure zum Theil unrichtig sind, dass Balbiano's Säure mit der bekannten Amidoanissäure identisch ist, und dass die reine Säure den von Balbiano angegebenen Schmelzpunkt besitzt. Der Bromnitro- und Bromamidoanissäure Balbiano's kommt demgemäss die Formel



zu.

*m*-Chloranissäure.

In dem oben beschriebenen Methyl ester der *m*-Amidoanissäure lässt sich die Amidogruppe nach der Sandmeyer'schen Methode leicht durch Chlor ersetzen. Nach vollendeter Reaction treibt man den entstandenen *m*-Chloranissäuremethyl ester mit Wasserdämpfen über und krystallisirt ihn einmal aus Ligroin um. Er scheidet sich in Blättchen und Nadeln aus, schmilzt bei 94.5–95.5° und ist in Alkohol und Ligroin mässig, in den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_3$ .

Procente: Cl 17.70.

Gef. » » 17.58.

Als Nebenproduct entsteht durch theilweise Verseifung des Esters etwas freie *m*-Chloranissäure, die man dem Rückstand im Kolben durch Aether entziehen und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen kann. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 213°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte ein Präparat, das durch Verseifung des reinen Esters dargestellt worden war. Schall und Dralle<sup>1)</sup>, welche die Säure durch Oxydation von Chlor-*p*-kresolmethyläther gewannen, geben 214–215° an.

Den Herrn H. Ercklentz, F. Mayer und H. Röhrig, welche die meisten der mitgetheilten Versuche ausgeführt haben, sage ich für ihre Unterstützung meinen besten Dank.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2529.