

Auch jene von W. Roser und W. C. Howard<sup>1)</sup> früher beobachtete Spaltung des Methylhydroxyds des Thebains, bei welcher neben Trimethylamin ein Körper der Zusammensetzung  $C_{14}H_{12}O_3$  entsteht, dürfte, wie Roser selbst betont hat, der Morphenolspaltung beim Morphin nicht analog sein.

#### 437. Hans Rupe: Ueber einige Derivate des Guajacols<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 22. October.)

Aus verschiedenen Gründen lag mir daran, gewisse Stickstoffhaltige, in Para-Stellung ( $OH:X = 1:4$ ) substituirte Guajacolderivate näher kennen zu lernen.

Das *p*-Nitrosogujacol,  $\overset{4}{NO} \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ , wurde vor 8 Jahren

von Best<sup>3)</sup> auf einem grossen Umwege erhalten. Er ging vom Methyl-*o*-anisidin aus, stellte das Nitrosamin desselben dar, lagerte dieses in die *p*-Nitrosoverbindung um und gelangte schliesslich durch Abspaltung von Methylamin vermittels kochender Natronlauge zum Nitrosogujacol. Den Versuch, diese Substanz aus Guajacol direct mit Nitrosylschwefelsäure darzustellen, misslang dagegen.

Da das Guajacol seit einiger Zeit chemisch rein in prachtvollen Krystallen in den Handel kommt, so versuchte ich, das Nitroso-derivat direct zu gewinnen.

*p*-Nitrosogujacol,  $NO \cdot C_6H_3(OH) \cdot OCH_3$ .

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Guajacol mit einer solchen von Natrium in absolutem Alkohol, und fügt dazu unter Abkühlung Amylnitrit, so fällt allmählich das grüne Natriumsalz der Nitrosoverbindung aus. Die schlechte Ausbeute kann durch Erwärmen im geschlossenen Rohr verbessert werden, das Product ist aber in jedem Falle sehr unrein. Es wurde deshalb folgendermassen verfahren:

6 g Guajacol werden in 3 ccm wasserfreiem Methylalkohol gelöst und im Einschmelzrohr zunächst mit einer Lösung von 1 Mol. Natrium in 15 Th. Methylalkohol versetzt, dann wurde 1 Mol. Aethylnitrit, (1–2 g mehr, als die Theorie verlangt) in einem Reagenzglas eingeschmolzen, in das Rohr gebracht und dieses darauf geschlossen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1596.

<sup>2)</sup> Vorläufige Mittheilungen über diesen Gegenstand finden sich im Bulletin de la société industrielle de Mulhouse, 1897, Tome LXVI.

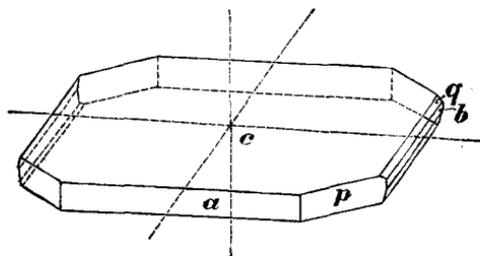
<sup>3)</sup> Best, Ann. d. Chem. 253, 184.

Nach dem Zertrümmern des Reagensglases wird die anfangs nur schwach gelbe Flüssigkeit dunkler und nach Verlauf von einigen Stunden scheiden sich, — oft unter beträchtlicher Wärmeentwicklung — dunkelgrüne Krusten von Natriumnitrosogujacol aus. Nach 12-stündigem Stehen wird das Rohr noch 1—2 Std. im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Natriumverbindung abgesogen, mit Aether gewaschen und auf Thon getrocknet. Ausbeute theoretisch (7.4 g)<sup>1)</sup>.

Das Natriumsalz wird mit nicht zu wenig Wasser fein zerrieben und dann mit Salzsäure behandelt, bis alles sich in das hellgelbe Nitrosogujacol verwandelt hat. Nach dem Absaugen und Trocknen wird dieses zweckmässig aus Essigester umkrystallisirt. War das Rohproduct etwas stark gefärbt, so kann es durch Auflösen in genau 1 Mol. Soda, kurzes Aufkochen mit Thierkohle und Ausfällen mit Säure rein erhalten werden.

Das Nitrosogujacol stellt dann ein weissgelbes Krystallpulver oder — aus Essigester — schwach gelbe Täfelchen dar. Unter Leitung von Hrn. Prof. Beckenkamp hat Hr. Thesmar die krystallographische Messung ausgeführt (sowie diejenige des Amidogujacols) und spreche ich auch an dieser Stelle den Herren meinen besten Dank dafür aus.

#### Nitroso-Gujacol.



Bildet kleine, nach c tafelförmige, hellgelbe Kryställchen von 2—3 mm Länge u. Breite.

Monoklin

$$a : b : c = 0.9158 : 1 : 2.2727.$$

$$\beta = 70^{\circ}39'.$$

Es wurden folgende Formen beobachtet:

$$c = \{001\}$$

$$a = \{100\}$$

$$b = \{010\}$$

$$q = \{011\}$$

$$p = \{110\}$$

<sup>1)</sup> Auf meine Veranlassung hat Hr. Lebard versucht, Brenzkatechin auf dieselbe Weise zu nitrosiren. Nach dem Zertrümmern des das Aethylnitrit enthaltenden Reagensglases färbte sich die Flüssigkeit sofort tiefschwarz und erwärmte sich dabei sehr stark, nach einiger Zeit explodirte das Einschmelzrohr mit grosser Gewalt.

Es wurde:

|                      | gemessen | berechnet |
|----------------------|----------|-----------|
| Winkel (100) : (110) | 40°50'   | —         |
| (110) : (001)        | 75°29'   | —         |
| (010) : (011)        | 25°00'   | —         |
| (100) : (001)        | 71°06'   | 70°39'    |
| (110) : (011)        | 46°12'   | 45°42'    |
| (100) : (011)        | 82°00'   | 81°57'    |

Optisches Verhalten: Auf der Fläche *c* ist die Auslöschung parallel zur Kante *c a*.

Auf  $c = 001$  tritt eine Axe etwas seitlich aus. Axenebene ist  $b = 010$ ; ebenfalls nach *b* sehr vollkommene Spaltbarkeit.

Pleochroismus: ist schwach. Der nach Fresnel parallel der *b*-Achse schwingende Strahl ist hellgelb, der nach *a* schwingende ein wenig dunkler.

Beim Erhitzen bräunt sich die Substanz bei 150° und zersetzt sich bei 165°. Best giebt an: verpufft bei 140—150°; zu den Angaben dieses Forschers habe ich sonst nichts hinzuzufügen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7NO_3$ .

Procente: N 9.15.

Gef. » » 9.33.

#### *p*-Nitroguajacol, $NO_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot OCH_3$ .

Die Oxydation des Nitroso- zum Nitro-Guajacol kann mittels alkalischer Ferricyankaliumlösung ausgeführt werden.

4 g Nitrosoguajacol werden in einem zugedickten Kolben mit 40 g Ferricyankalium und 40 g Natronlauge 2 Tage stehen gelassen. Dann wird angesäuert und mit Aether extrahirt; nach dem Verjagen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das Nitroguajacol bildet 5—10 cm lange, fein gelbe Nadeln vom Schmp. 103—104°. Es ist ziemlich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether löslich. Die Lösung in Alkalien und kohlen-sauren Alkalien ist schön purpurroth gefärbt. Es besitzt einen zwar schwachen, aber deutlichen Vanille-Geruch, der besonders beim Erwärmen hervortritt.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7NO_4$ .

Procente: N 8.40.

Gef. » » 8.77, 8.20.

#### Dinitroguajacol, $(NO_2)_2C_6H_2(OH) \cdot OCH_3$ .

Versucht man das Nitrosoguajacol mit Salpetersäure zu oxydiren, so erhält man immer einen Dinitrokörper. Zur Darstellung desselben

verfährt man am besten so, dass man in eiskalt gehaltene, farblose Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.45 in kleinen Portionen unter Umrühren Nitrosogujacol einträgt. Wenn das Nitroderivat sich auszuscheiden beginnt, wird auf Eis gegossen, abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Gelbe glänzende Blättchen vom Schmp. 123—124°. Die Verbindung ist somit vermuthlich identisch mit dem von Herzig<sup>1)</sup> durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Guajacollösung dargestellten Dinitroguajacol (Schmp. 122—123°) und dürfte die Constitution  $\text{OH} : \text{OCH}_3 : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4 : 6$  haben.

*p*-Amidogujacol,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{OCH}_3$ .

Das *p*-Amidogujacol konnte nach zwei verschiedenen Methoden gewonnen werden.

1. Eine Lösung von 1 Mol. Guajacol und 1 Mol. Natronlauge wurde mit 1 Mol. Diazobenzolsulfosäure, sodann mit Natronlauge und Kochsalz versetzt, worauf das Na-Salz des Farbstoffes als orangerothe, voluminöse Masse ausfiel. Abgesogen und getrocknet, wurde dasselbe in ein Reductionsgemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen und zur Vollendung der Reaction noch etwas erwärmt. Durch Einfügen von Wasser wurde die Sulfanilsäure grösstentheils ausgefällt. Das Filtrat wurde zur Krystallisation eingedampft und das Zinnsalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Es gelang jedoch nicht, ein ganz reines Amidoderivat auf diese Weise zu erhalten, sodass der zweiten Methode der Vorzug gegeben werden muss.

2. 7 g Nitrosogujacol wurden in kleinen Portionen in eine Lösung von 25 g Zinnchlorür in eben so viel reiner Salzsäure langsam unter Vermeidung von starker Erwärmung eingetragen, auch soll immer etwas metallisches Zinn, in dem Maasse wie dasselbe aufgelöst wird, hinzugefügt werden. Das Zinndoppelsalz, das sich nach einigen Stunden ausgeschieden hat, wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das Filtrat vom Schwefelzinn wird zunächst auf dem Wasserbade unter gleichzeitigem Durchleiten eines Schwefelwasserstoffstromes, zuletzt im Vacuum über Aetzkalk concentrirt. Die Hauptmenge des salzsauren Amidogujacols krystallisirt in grossen Platten aus; ein kleiner, weniger reiner Theil bleibt in der Mutterlauge. Das so gewonnene Präparat, welches aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden kann, bildet hellgrüne (farblos konnte es nie erhalten werden) grosse Krystalle; die Herren Beckenkamp und Thesmar haben die krystallographische Messung derselben ausgeführt.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 3, 825.

## Amido-Guajacol.

Bildet hellgrüne Krystalle (3–5 mm Breite),  
(8–10 » Länge).

Monoklin

$$a : b : c = 0.3148 : 1 : 0.2824.$$

$$\beta = 58^{\circ}46'.$$

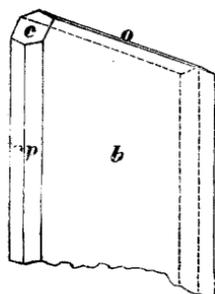
Folgende Formen wurden beobachtet

$$c = \{001\}$$

$$b = \{010\}$$

$$p = \{110\}$$

$$o = \{\bar{1}11\}$$



Es wurde:

|                                   | gemessen | berechnet |
|-----------------------------------|----------|-----------|
| Winkel (110) : ( $\bar{1}10$ )    | 36°00'   | —         |
| (110) : (001)                     | 60°27'   | —         |
| ( $\bar{1}11$ ) : ( $\bar{1}10$ ) | 62°38'   | —         |
| (001) : ( $\bar{1}11$ )           | 56°48'   | 56°55'    |
| ( $\bar{1}11$ ) : ( $\bar{1}11$ ) | 34°36'   | 34°38'    |
| ( $\bar{1}11$ ) : (010)           | 72°41'   | 72°41'    |
| ( $\bar{1}10$ ) : ( $\bar{1}11$ ) | 74°06'   | 74°00'    |

Auslöschung auf  $b = \{010\}$  besitzt eine Schiefe von  $22^{\circ}$  gegen die Verticale.

**Pleochroismus:** Der Strahl, dessen Schwingungsrichtung nach Fresnel unter  $22^{\circ}$  gegen die c-Axe geneigt ist, erscheint hellbraun bis grau. Der Strahl, dessen Schwingungsrichtung nach Fresnel unter  $68^{\circ}$  zur c-Axe geneigt ist, erscheint tief smaragdgrün.

**Analyse:** Ber. für  $C_7H_9O_2NHCl$ .

Procente: N 8.00, Cl 19.14.

Gef. » » 8.31, » 19.15.

Fügt man zu einer concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem Amidogujacol eine Lösung von Natriumsulfit, so fällt das freie Amidogujacol in schönen, weissen, glänzenden Nadeln aus. Es ist ziemlich beständig, kann aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden und bildet dann glänzende Prismen, die bei  $176$ – $177^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Es ist unlöslich in Benzol und ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser.

Bei Abschluss von Luft aufbewahrt hält es sich mehrere Monate unverändert; an der Luft aber wird es rasch violett und braun.

In alkoholischer Lösung erzeugt Eisenchlorid eine schmutziggelbbraune Färbung.

*p*-Cyanguajacol,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{OCH}_3$ .

Salzsaures Amidogujacol, in verdünnter Salzsäure suspendirt, wird bei  $-5^\circ$  diazotirt; der Verlauf der Reaction ist leider kein glatter, denn es findet starkes Schäumen statt. Die Diazolösung wird in eine Lösung von 1 Mol. Kupfercyanür gegossen und bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Man extrahirt mit Aether und schüttelt den Aether mit Sodalösung aus; nach dem Ansäuern fällt das Cyanguajacol als gelbliches Pulver aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Weisse Nadeln, Schmp.  $89-90^\circ$ , von ziemlich starkem Vanillegeruch. Es erwies sich als identisch mit dem schon von Markus<sup>1)</sup> aus Vanillin resp. dem Aldoxim derselben erhaltenen Körper<sup>2)</sup>.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$ .

Procente: N 9.4.

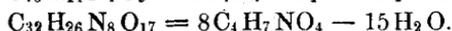
Gef. » » 9.8.

Mülhausen i/Els., Chemie-Schule.

## 438. Hugo Schiff: Ueber Polyaspartsäuren.

(Eingegangen am 12. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Durch längeres Erhitzen von salzsaurem Asparagin im Kohlensäurestrom (hat E. Schaal<sup>3)</sup>) zwei Verbindungen erhalten, welche er richtig als Anhydride der Asparaginsäure erkannt hat:



Ueber die Constitution dieser Verbindungen ist bis heute nichts bekannt.

Die Darstellung nach der Vorschrift Schaal's ist zeitraubend, und es bedarf grösster Vorsicht, um farblose Producte zu erhalten. Man erhält sie aber leicht, ohne besondere Vorsichtsmaassregeln und in fast quantitativer Ausbeute, wenn man trockne Asparaginsäure etwa 20 Stunden lang im Flüssigkeitsbad auf  $190^\circ-200^\circ$  erhitzt. Oberhalb  $200^\circ$  tritt schwache Gelbfärbung ein. Die Ausbeute beträgt gegen 75 pCt. der Asparaginsäure.

Wird das Rohproduct je zwei Mal mit der zehnfachen Menge Wasser ausgekocht, dann bleibt das Oktoanhydrid  $\text{C}_{32}$  ungelöst. Aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3654.

<sup>2)</sup> Amidogujacol in das Diazimidogujacol überzuführen, gelang nicht; aus dem *p*-Amido-Brenzcatechinmethylenäther dagegen ist von Hrn. V. Majewski das entsprechende Diazoimid erhalten worden, worüber später Mittheilung erfolgen soll.

<sup>3)</sup> E. Schaal, Ann. der Chem. 157, 26 (1871).