

Der nach dem Verdampfen des Aethers verbleibende blättrige Rückstand ist bei Wasserbadtemperatur flüchtig, leicht löslich in Ammoniak, zeigt den ranzigen Geruch der Benzoësäure und schmilzt wie diese bei 120°.

Die wässrige, salzsaure Lösung wurde zur Entfernung letzter, in den Aether nicht übergegangener Reste Benzoësäure nochmals eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst und von Ungelöstem abfiltrirt. Aus dem vorsichtig mit verdünntem Ammoniak neutralisirten Filtrat schied sich langsam ein farbloser Körper in knolligen Krystallaggregaten ab. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

Er löst sich sowohl in Ammoniak wie in Salzsäure. Aus der salzsauren Lösung wird er durch Natriumacetat in rhombischen Blättchen gefällt. Diese schmelzen im geschlossenen Röhrchen bei 309—310°.

Auf dem Uhrglase verflüchtigen sie sich, ohne zu schmelzen, als weisser Rauch fast ohne Rückstand.

Die salzsaure Lösung liefert ein Gold- und ein Platin-Doppelsalz, von denen besonders Letzteres ziemlich leicht löslich in Wasser ist. Die schönen, glänzenden Krystalle haben sargähnlichen Querschnitt.

Die Säure ist nach ihrem Schmelzpunkt Isonicotinsäure, die bei 304° schmelzen soll, während die nach den obigen Ausführungen ebenfalls mögliche Nicotinsäure schon bei 229° schmilzt.

Die Zusammensetzung der vorliegenden Säure wurde durch die Analyse ihres Silbersalzes festgestellt:

0.1621 g Stbst.: 0.1858 g CO₂, 0.0319 g H₂O, 0.0766 g Ag.

C₆H₄NO₂ Ag. Ber. C 31.30, H 1.74, Ag 46.95.

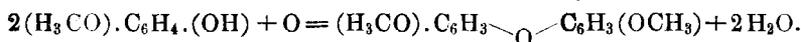
Gef. » 31.26, » 2.19, » 47.27.

322. R. Pschorr und M. Silberbach: Ueber die Destillation von Guajacol mit Bleioxyd.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Mai 1904.)

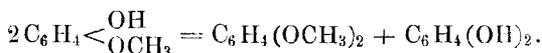
Wie Graebe gezeigt hat¹⁾, entsteht bei der Destillation von Phenol mit Bleioxyd Diphenylenoxyd. Es liess sich daher erwarten, dass Guajacol, der Monomethyläther des Brenzkatechins, der gleichen Reaction unterworfen, ein Dimethoxydiphenylenoxyd liefern würde.



¹⁾ Diese Berichte 7, 396 [1874].

Führt man diesen Versuch aus, so wird zwar in der That als Destillat ein in Alkali unlösliches Oel erhalten, doch besitzt dasselbe nicht die erwartete Zusammensetzung eines Diphenylenoxydderivates, sondern erwies sich durch seinen Siedepunkt, Methoxygehalt, sein Molekulargewicht, sowie durch die Eigenschaften einiger seiner Derivate als der Dimethyläther des Brenzkatechins, als Veratrol.

Diese ungewöhnliche Methylierung des Guajacols zum Veratrol muss auf Kosten eines Theiles des Ausgangsmaterials erfolgen, welches seinerseits in Brenzkatechin umgewandelt wird und als Bleisalz im Rückstande bei der Destillation verkohlt:



Unter Berücksichtigung dieses Umstandes beträgt die Ausbeute ca. 60 pCt. der Theorie.

Dass das Bleioxyd, welches bei dieser Reaction offenbar keine Rolle als Oxydationsmittel spielt, nur die intermediäre Bildung eines Bleisalzes bewirkt, ergibt sich daraus, dass auch das Bleisalz des Guajacols, für sich selbst destillirt, zum gleichen Ergebniss führte. Auch ist diese Reaction keineswegs von dem Blei als basischen Bestandtheil des verwendeten Salzes abhängig, da auch Guajacolnatrium bei der Destillation Veratrol liefert.

An einem zweiten Beispiel wurde diese Reaction am Ester der Vanillinsäure constatirt, welcher durch Destillation seines Bleisalzes in den Ester der Veratrumssäure übergeht. Auch der Resorcinmonomethyläther liefert bei der trocknen Destillation seines Bleisalzes, wenn auch in geringer Ausbeute, den entsprechenden Dimethyläther.

Experimentelles.

Destillation von Guajacol mit Bleioxyd.

20 g Guajacol werden fein gepulvert, mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Bleioxyd innig vermischt und langsam im Oelbade erhitzt, wobei zunächst die Masse breiig wird und bei 140° einen weissen, festen Kuchen bildet. Bei stärkerem Erwärmen schäumt die Reaktionsmasse auf und färbt sich dunkel, während neben Wasser ein öliges Destillat übergeht. Dieses nimmt man in Aether auf, schüttelt die ätherische Lösung mit Natronlauge durch (aus diesem alkalischen Auszug lässt sich etwas unverändertes Guajacol zurückgewinnen) und unterwirft den Aetherrückstand der fractionirten Destillation. Bei $205\text{--}206^\circ$ geht das Veratrol in einer Ausbeute von 60 pCt. der Theorie über.

0.2253 g Sbst.: 0.5738 g CO_2 , 0.1477 g H_2O . — 0.3574 g Sbst.: 1.1918 g AgJ.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 69.56, H 7.24, $(\text{OCH}_3)_2$ 44.90.
Gef. » 69.42, » 7.28, » 44.01.

Der Entstehung von Veratrol aus Guajacol geht die Bildung des Bleisalzes von Guajacol voraus. Dies geht daraus hervor, dass aus dem oben erwähnten weissen Kuchen durch wiederholtes Digeriren in Alkohol und vorsichtiges Abschlämmen vom überschüssigen Bleioxyd ein Product sich gewinnen liess, das ca. 54 pCt. Blei enthielt (für $C_6H_4(OCH_3).O.Pb.OH$ berechnet sich Pb 59.6) und welches durch Säuren in Guajacol zurückverwandelt werden konnte. In Uebereinstimmung hiermit steht, dass auch aus dem, nach den Angaben von Völkel dargestellten Guajacolblei durch Destillation Veratrol erhalten werden konnte.

Auch Guajacolnatrium liefert, wenngleich in geringerer Ausbeute (ca. 25 pCt. der Theorie), bei der Destillation Veratrol.

Zum eingehenden Vergleich wurde das aus Guajacol bezw. aus dessen Salzen gewonnene Destillat auf das Pikrat und Nitroderivat des Veratrols verarbeitet.

Das Veratrolpikrat wird erhalten, indem man die Lösung von 2.5 g des Destillates in 5 ccm Alkohol mit einem Ueberschuss von 10-procentiger, alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt und in 120 ccm Wasser von 40° einträgt. Bei langsamem Erkalten scheidet sich das Pikrat in rothen Tafeln vom Schmp. 56—57° ab; es ist identisch mit dem aus Veratrol selbst erhältlichen Pikrat.

0.1418 g Sbst. (im Vacuum über K_2CO_3 getrocknet): 14.0 ccm N (20°, 768 mm).

$C_8H_{10}O_2.C_6H_3(OH)(NO_2)_3$. Ber. N 11.44. Gef. N 11.41.

Mononitroveratrol durch Lösen des Destillates in Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 bei 0° dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 99°.

0.1820 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.3486 g CO_2 , 0.0794 g H_2O . — 0.1452 g Sbst.: 10.3 ccm N (27°, 756 mm).

$C_8H_9NO_4$. Ber. C 52.45, H 4.91, N 7.65.

Gef. » 52.23, » 4.84, » 7.78.

Durch Nitriren von Veratrol wurde ein Product von gleichen Eigenschaften und gleichem Schmelzpunkt erhalten. Merck¹⁾ und ebenso Tiemann und Matsmoto²⁾ geben den Schmelzpunkt des Nitroveratrols bei 96—97° an.

Veratrumssäure.

Vanillinsäureäthylester, nach der Vorschrift von Tiemann und Mendelsohn³⁾ dargestellt, wurde in schwach ammoniakalischer Lösung durch Zugabe der berechneten Menge Bleiacetat in das Bleisalz ver-

¹⁾ Ann. d. Chem. 108, 60.

²⁾ Diese Berichte 9, 939 [1876]; 11, 131 [1878].

³⁾ Diese Berichte 10, 59 [1877].

wandelt. Die Destillation desselben, sowie die Verarbeitung des Destillates erfolgte in analoger Weise, wie es oben bei der Darstellung von Veratrol angegeben wurde. Da bei den geringen Mengen eine völlige Reinigung des gebildeten Veratrumsäureesters durch fractionirte Destillation ausgeschlossen war, wurde die Fraction von 285—293° durch zweistündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge zur Säure verseift. Dabei resultirte in einer Ausbeute von ca. 30 pCt. der Theorie ein Product, das in seinem Schmp. 179—180° und seinen Eigenschaften mit der Veratrumsäure übereinstimmte.

0.1218 g Subst. (im Vacuum getrocknet): 0.2642 g CO₂, 0.0592 g H₂O.

C₉H₁₀O₄. Ber. C 59.34, H 5.49.

Gef. » 59.16, » 5.40.

Unterwirft man das Bleisalz des Resorcinmonomethyläthers der trocknen Destillation, so enthält das Destillat geringe Mengen von Resorcindimethyläther. Derselbe wurde durch Verwandeln in das Dibromid charakterisirt, das bei 141° schmolz und sich identisch mit dem von Tiemann und Parisius¹⁾ erhaltenen Dibromresorcin-dimethyläther erwies.

323. Arthur Rosenheim und Ludwig Singer: Die Darstellung von Alkylsulfinsäuren.

(Eingegangen am 24. Mai 1904.)

Im Verlaufe einer Untersuchung über die Derivate der schwefligen Säure, die der Eine von uns in Fortsetzung einer früheren Arbeit von Rosenheim und Liebknecht²⁾ ausführt und über die demnächst berichtet werden soll, war es wünschenswerth, auch die Alkylsulfinsäuren und vor allem einige noch unbekanntere Derivate derselben in Bezug auf die Umlagerungen, die sie erleiden, zu untersuchen.

Die bisher gebräuchlichen Darstellungsweisen der Sulfinsäuren, die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Zinkalkyle, oder die allgemeiner anwendbare Behandlung der Sulfonsäurechloride mit Zinkstaub, sind sowohl in Bezug auf das Ausgangsmaterial, wie wegen mangelhafter Ausbeuten wenig angenehm. Es war von vornherein zu erwarten, dass, wie in so vielen anderen Fällen, auch hier mit Hülfe der Grignard'schen Reaction eine bequemere Darstellungsweise sich würde finden lassen. Analog der zuerst von Grignard³⁾ selbst be-

¹⁾ Diese Berichte 13, 2365 [1880]. ²⁾ Diese Berichte 31, 405 [1898].

³⁾ Ann. de l'Univers. Lyon, nouv. sér. Heft 6, 1.