

identisch mit dem aus Isobutylen und unterchloriger Säure hervorgehenden betrachtet¹⁾. Nach meiner Ansicht kann man die völlige Identität der beiden Producte nicht mit Gewissheit behaupten, denn ihre Einheitlichkeit ist nicht sicher. Sicher ist nur, dass in beiden das Chlorhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, enthalten ist, denn aus beiden habe ich durch Oxydation mit Salpetersäure Chlorisobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, erhalten. Als zweifellos einheitlich ist bisher nur ein Isobutylenchlorhydrin bekannt, nämlich dasjenige aus Monochloraceton bezw. Monochloressigester und Methylmagnesiumbromid. Wie ich in meiner Mittheilung vom Februar d. J. gezeigt habe, ist dieses Chlorhydrin von dem aus $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{CH}_2}$

+ HCl entstehenden gänzlich verschieden. Ich werde hierauf bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen.

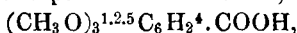
Löwen, 11. October 1906.

587. Rudolf Fabinyi und Tibor Széki:

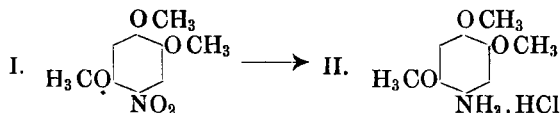
Ueber die Einwirkung von Salpeter- und salpetriger Säure auf Asaronsäure.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der kgl. F.-J.-Universität zu Kolozsvár.]
(Eingegangen am 22. October 1906.)

Von Nitroderivaten des Asarons, $(\text{CH}_3\text{O})_3^{1,2,5}\text{C}_6\text{H}_2^4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_3$, ist bisher keins bekannt. Die Nitrirung des Asarons, durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Lösungen dieser Substanz, gelingt nicht, da Asaron hierbei immer verharzt. Wir konnten jedoch zu einem Nitrokörper der Asaronsäure,



gelangen, indem wir diese — schon von Buttlerow und Rizza²⁾ dargestellte — Säure in Eisessiglösung mit concentrirter Salpetersäure nitrirten. Unter diesen Verhältnissen wird aber die Carboxylgruppe, unter Ersatz durch die Nitrogruppe, abgespalten. Die Constitution dieses Nitrokörpers wird daher wiedergegeben durch die Formel (I):



Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert unser 1.2.5-Trimethoxy-4-nitro-benzol das salzsaure Salz des 1.2.5-Tri-

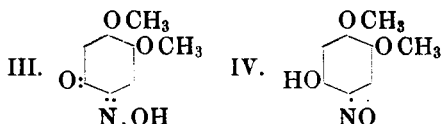
¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 24, 873.

²⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 19, 3.

methoxy-4-amido-benzols (II). Näherer Charakterisirung halber haben wir das Benzoylderivat und eine Schiff'sche Base dieser Verbindung dargestellt.

Interessanter verläuft die Einwirkung von salpetriger Säure auf Asaronsäure. Kocht man eine wässrige Lösung von Asaronsäure mit überschüssigem Natriumnitrit, so scheiden sich aus der noch siedenden Flüssigkeit kleine, glänzende, rubinrothe Krystalle aus, die in Alkalien leicht löslich sind; dieselben lassen sich leicht zu einem Amidophenol reduciren und besitzen die Fähigkeit, eine Acetyl- oder Benzoyl-Gruppe aufzunehmen. Den Analysen und Methoxylbestimmungen nach hat in diesem Falle die salpetrige Säure nicht nur die Carboxyl-, sondern auch eine Methyl-Gruppe abgespalten, unter Ersatz durch Hydroxyl- und Nitroso-, bezw. durch Chinon- und Oxim-Gruppen.

Der neue Körper ist äusserst beständig und lässt sich mit Aminen und Amidophenolen leicht zu Chinonimidfarbstoffen condensiren, welcher Umstand auf eine *o*-Stellung der Chinongruppe schliessen lässt. Somit kann man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass die vorliegende Substanz das 1,2-Dimethoxy-4,5-benzochinonoxim (III) oder — als tautomere Nitrosoverbindung betrachtet — das 1,2-Dimethoxy-4-nitroso-5-phenol (IV) vorstellt:



Experimentelles.

Asaronsäure, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{COOH}$.

Es gelang uns, die Darstellung der Asaronsäure einfacher zu gestalten, als sie Buttlerow und Rizza¹⁾ angegeben haben. Wir haben die Oxydation auch mit Kaliumpermanganat, aber in Natronbicarbonatlösung, ausgeführt, unter welchen Verhältnissen sich die Asaronsäure viel schneller und mit besserer Ausbeute bildet.

Zu diesem Zwecke werden 15 g Asaron in einer siedenden Lösung von 40 g Natriumbicarbonat in 600 g Wasser suspendirt und eine warme Lösung von 35 g Kaliumpermanganat in 500 g Wasser, während einer halben Stunde, unter heftigem Umrühren, in sehr dünnem Strahle hinzugefügt. Aus der noch heiss filtrirten Lösung scheidet sich die Asaronsäure — nach dem Ansäuern und Abkühlen — in schneeweissen Nadeln ab, die bei 144° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 65 pCt. der Theorie.

¹⁾ loc. cit.

1.2.5-Trimethoxy-4-nitro-benzol, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{NO}_2$.

Zu seiner Gewinnung löst man 30 g Asaronsäure in ca. 300 ccm Eisessig und versetzt diese Lösung — unter fortwährender Abkühlung — tropfenweise mit 12 ccm 80.96-procentiger Salpetersäure, welche eine rasch zunehmende Röthung der Flüssigkeit und beinahe stürmische Entwicklung von Kohlensäure verursacht. Gegen Ende der Nitrirung erfolgt die Ausscheidung der Krystalle, und in zwei Stunden ist die Krystallausscheidung vollkommen beendet. — Dann filtrirt man die Flüssigkeit von den Krystallen ab, wäscht dieselben mit wenig Eisessig und schliesslich mit Wasser. Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit, in Wasser gegossen, liefert weitere geringe Mengen der Nitroverbindung. Ausbeute fast quantitativ. Um die Substanz zu reinigen krystallisirt man sie aus heissem Alkohol oder Eisessig um.

Die Krystalle besitzen hellgelbe Farbe und einen Schmelzpunkt von 130° . Sie sind in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich, etwas schwerer in heissem Wasser und sehr wenig in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie mit rother Farbe aufgenommen. Am Platinblech erhitzt, verbrennen sie rasch, aber ohne Explosion.

0.1590 g Sbst.: 0.2941 g CO_2 , 0.0762 g H_2O . — 0.1897 g Sbst.: 11.2 ccm N (20° , 732 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 50.70, H 5.16, N 6.57.

Gef. » 50.44, » 5.32, » 6.48.

1.2.5-Trimethoxy-4-amido-benzol (Asarylamin),



Zu 20 g — in einem geräumigen Gefässe befindlichen — Trimethoxy-nitrobenzol giesst man 120 ccm concentrirte Salzsäure und trägt nach und nach 50 g granulirtes Zinn ein. Man erwärmt anfangs auf dem Wasserbade. Nach einiger Zeit fängt die Masse zu kochen an, und dann verläuft die Reaction ohne weiteres Erhitzen, wobei die Nitroverbindung vollständig in Lösung geht. Man erwärmt die Flüssigkeit nun noch so lange über freier Flamme, bis vollständige Entfärbung eintritt, was in der Regel nach $\frac{1}{4}$ Stunde der Fall ist. Die farblose Flüssigkeit verdünnt man dann mit Wasser, entzinnt sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, engt das Filtrat im Vacuum bis auf etwa 200—300 ccm ein und versetzt die concentrirte Lösung schliesslich mit einer Sodalösung bis zur alkalischen Reaction, wobei sich die freie Base in schwach bläulich-grau gefärbten Krystallen, in guter Ausbeute, ausscheidet. Zur Reinigung löst man die Base in Benzol auf und fügt zu der Lösung etwas Ligroin.

So erhält man das Amin in feinen, verfilzten Nadeln, die schwach lila gefärbt sind und constant bei 95° schmelzen.

Die Krystalle sind an feuchter Luft wenig beständig; sie oxydiren sich dabei leicht unter Violettfärbung. Im trocknen Zustande sind sie dagegen ohne Veränderung beliebig lange aufzubewahren.

Sie lösen sich leicht in siedendem Benzol, Aether und Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure löst sie farblos.

0.2278 g Sbst.: 0.4923 g CO₂, 0.1476 g H₂O. — 0.1638 g Sbst.: 11.4 ccm N (24°, 734 mm).

C₉H₁₃O₃N. Ber. C 59.01, H 7.10, N 7.65.
Gef. » 58.93, » 7.19, » 7.52.

Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Mit Eisenchloridlösung giebt es eine intensive, schön blaue Färbung.

1.2.5-Trimethoxy-4-benzoylamido-benzol,
(CH₃O)₃C₆H₂.NH.CO.C₆H₅.

Diese Benzoylverbindung stellt man nach der Schotten-Baumannschen Methode dar. Sie bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, schwach lila gefärbte, gut ausgebildete Nadeln, die bei 138° schmelzen.

0.2137 g Sbst.: 0.5228 g CO₂, 0.1137 g H₂O. — 0.2540 g Sbst.: 11.6 ccm N (22°, 728 mm).

C₁₆H₁₇O₄N. Ber. C 66.89, H 5.92, N 4.87.
Gef. » 66.72, » 5.91, » 4.95.

1.2.5-Trimethoxybenzyliden-1.2.5-trimethoxy-4-amido-
benzol, (CH₃O)₃C₆H₂.CH:N.C₆H₂(OCH₃)₃,
—
(Asaryliden-asarylamin).

Asarylaldehyd und Asarylamin sind in concentrirter, alkoholischer Lösung auch beim Erwärmen ohne Einwirkung auf einander. Fügt man jedoch einige Tropfen concentrirte Salzsäure zu, so scheiden sich beim Reiben mit dem Glasstabe bald feine, rothe Nadelchen ab, die abgesaugt, auf Thonteller gebracht und im Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet werden. Sie sind aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirbar.

0.2430 g Sbst.: 6.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

C₁₉H₂₃O₆N.HCl. Ber. HCl 9.18. Gef. HCl 9.75.

Die freie Base — aus Alkohol umkrystallisirt — bildet grünlich-gelbe Nadeln, die bei 142.5° schmelzen.

0.1870 g Sbst.: 0.4322 g CO₂, 0.1116 g H₂O. — 0.4844 g Sbst.: 14.6 ccm N (23°, 728 mm).

C₁₉H₂₃O₆N. Ber. C 63.16, H 6.37, N 3.87.
Gef. » 63.03, » 6.63, » 3.85.

Mit anderen Aldehyden bildet das Asarylamin analoge Schiff'sche Basen, jedoch viel schwerer.

1.2-Dimethoxy-4.5-benzochinonoxim (III) oder
1.2-Dimethoxy-4-nitroso-5-phenol (IV).

Zu einer siedenden Lösung von 10 g Asaronsäure in 120 g Wasser lässt man während einer Viertelstunde eine Lösung von 15 g Natriumnitrit in 40 g Wasser hinzuzießen. Während des Hinzufügens des

Natriumnitrits ist eine lebhaftere Reaction bemerkbar, gleichzeitig entwickelt sich — neben Nitrosodämpfen — Kohlensäure; die Flüssigkeit zeigt anfangs eine intensiv dunkelgelbe Färbung, die bald aber in braunroth übergeht, und gegen Ende der Operation fallen aus der Flüssigkeit kleine, glänzende, rubinrothe Krystalle aus. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit von den Krystallen abfiltrirt; die Krystalle werden mit Wasser zwei Mal gut ausgekocht und zur Analyse bei 110° getrocknet. Sie wogen 2.5 g.

Aus der von den Krystallen abfiltrirten Flüssigkeit kann dieselbe Verbindung — nach dem Hinzufügen von überschüssiger Salzsäure — noch in erheblicher Menge (4 g) gewonnen werden. Sie scheidet sich krystallinisch, aber gemischt mit in ziemlich grosser Menge gleichzeitig gebildetem Trimethoxynitrobenzol aus, von welchem sie durch ihre Löslichkeit in Laugen leicht getrennt werden kann.

0.2236 g Sbst.: 0.4309 g CO₂, 0.1057 g H₂O. — 0.2130 g Sbst.: 0.4134 g CO₂, 0.1018 g H₂O. — 0.2024 g Sbst.: 0.3914 g CO₂, 0.0946 g H₂O. — 0.1875 g Sbst.: 13.2 ccm N (19°, 732 mm). — 0.2830 g Sbst.: 20.3 ccm N (21°, 725 mm).

C₈H₉O₄N. Ber. C 52.45, H 4.91, N 7.65.
Gef. » 52.50, 52.93, 52.74, » 5.25, 5.31, 5.19, • 7.72, 7.78.

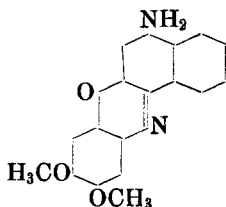
Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0.3004 g Sbst.: 0.7648 g AgJ.

Ber. OCH₃ 33.87. Gef. OCH₃ 33.58.

Die Substanz schmilzt nicht, sondern zersetzt sich unter Verkohlung und leichter Explosion. Die für die Nitrosophenole so charakteristische Liebermann'sche Reaction mit Phenol und Schwefelsäure giebt diese Verbindung nicht. Sie löst sich leicht in Alkalien mit gelblich-rother Farbe, sehr schwer in heissem Wasser oder Alkohol und nur etwas besser in kochender Essigsäure. Sie ist aus siedendem Nitrobenzol ohne Zersetzung umkrystallisirbar. In den anderen üblichen Lösungsmitteln erwies sich dieser Körper als unlöslich. Das Natriumsalz bildet, aus Alkohol ausgefällt, in trockenem Zustande dunkelblaue, metallglänzende Krystalle.

Mit α -Naphthylamin und Eisessig erhitzt, entsteht ein violetter Farbstoff, der in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter und beim Verdünnen mit Wasser rothvioletter Farbe löslich ist und dem wohl die folgende Constitutionsformel zukommen dürfte:



Amido-dimethoxy-
naphthophenoxazin.

Acetylverbindung des 1.2-Dimethoxy-4.5-benzochinonoxims, $O:C_6H_2(OCH_3)_2:N.O.CO.CH_3$, oder 1.2-Dimethoxy-4-nitroso-5-acetoxy-benzol, $C_6H_2(OCH_3)_2(NO)(O.CO.CH_3)$.

Mit Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natrium wird der Körper un schwer acetyliert. Die Acetylverbindung, die beträchtlich leichter löslich ist, als ihre Ausgangssubstanz, krystallisirt aus Eisessig in gelben Krystallen, die in siedendem Wasser oder Alkohol ebenfalls löslich sind. Sie werden beim Kochen mit Laugen leicht verseift. Schmelzpunkt bei 195—197° unter Zersetzung. Die bei 110° getrocknete Verbindung wurde analysirt.

0.1823 g Sbst.: 0.3600 g CO_2 , 0.0849 g H_2O . — 0.1870 g Sbst.: 0.3650 g CO_2 , 0.0854 g H_2O . — 0.2469 g Sbst.: 14.25 ccm N (23°, 730 mm).

$C_{10}H_{11}O_5N$. Ber. C 53.33, H 4.88, N 6.22.

Gef. » 53.85, 53.23, » 5.17, 5.07, » 6.23.

Benzoylverbindung des 1.2-Dimethoxy-4.5-benzochinonoxims, $O:C_6H_2(OCH_3)_2:N.O.CO.C_6H_5$, oder 1.2-Dimethoxy-4-nitroso-5-benzoyloxy-benzol, $C_6H_2(OCH_3)_2(NO)(O.CO.C_6H_5)$.

Die Benzoylverbindung ist erhältlich, wenn man das Ausgangsproduct mit überschüssigem Benzoylchlorid erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist und keine Salzsäure mehr entweicht. Nach dem Abkühlen lässt man die Lösung so lange mit verdünnter Natronlauge stehen, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Dann wird die Flüssigkeit von der entstandenen Benzoylverbindung abfiltrirt, diese mit heissem Wasser gewaschen und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, aus der sie sich in hellgelben, sehr dünnen Nadeln ausscheidet, die bei 190—193° unter Zersetzung schmelzen.

0.1825 g Sbst.: 0.4210 g CO_2 , 0.0817 g H_2O . — 0.2216 g Sbst.: 9.8 ccm N (22°, 733 mm).

$C_{15}H_{13}O_5N$. Ber. C 62.71, H 4.52, N 4.87.

Gef. » 62.91, » 4.97, » 4.82.

1.2-Dimethoxy-4-amido-5-phenol, $(CH_3O)_2C_6H_2(OH)(NH_2)$.

Zur Reduction der Nitrosoverbindung verbraucht man auf 10 g Substanz 30 g Zinn und ca. 100 g concentrirte Salzsäure. Nachdem man einige Minuten erwärmt hat, verläuft die Reduction glatt, und der Körper geht in Lösung. Man kocht die Flüssigkeit schliesslich — eventuell unter Zusatz von noch etwas Zinn — solange über freier Flamme, bis sie farblos wird. Nach Beendigung der Reduction wird die Lösung mit Wasser verdünnt, zur Abscheidung des Zinns Schwefelwasserstoff eingeleitet, die von Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit im Vacuum bis auf etwa 300—350 ccm eingedampft und nach dem Abkühlen mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt. Es scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der im Kohlensäurestrom schnell abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Schmp. 152°.

0.1628 g Sbst.: 0.3410 g CO_2 , 0.0980 g H_2O . — 0.2685 g Sbst.: 21 ccm N (22°, 730 mm).

$C_8H_{11}O_3N$. Ber. C 56.80, H 6.50, N 8.28.

Gef. » 57.12, » 6.68, » 8.50.

Die fast farblosen, noch wasserhaltigen Krystalle oxydiren sich an der Luft sehr schnell und werden missfarbig. Die wässrige Lösung des Amins färbt sich mit Alkalien bräunlichblau. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Blaufärbung. Die Krystalle sind in Alkalien, sowie in Säuren leicht löslich.

Das 1.2-Dimethoxy-4-amido-5-phenol giebt mit *p*-Nitrosodimethylanilin, in Essigsäure gelöst, einen schönen, grünen Farbstoff.

1.2-Dimethoxy-4-benzoylamido-5-benzoyloxy-benzol,
(CH_3O)₂C₆H₂(NH.CO.C₆H₅)(O.CO.C₆H₅).

Zu 1.2-Dimethoxy-4-amido-5-phenol wird überschüssiges Benzoylchlorid und concentrirte Natronlauge gefügt, gut umgeschüttelt und nach dem Erkalten mit sehr verdünntem Weingeist digerirt, wobei die entstandene Benzoylverbindung in Krystallen zurückbleibt. Zur Analyse wird das Product aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Das so erhaltene Benzoylderivat besteht aus bräunlichlila gefärbten, sehr feinen Blättchen, die unter Zersetzung bei 209° schmelzen. Sie lösen sich ziemlich gut in siedendem Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien zersetzen sie sich sehr schwer.

0.1748 g Sbst.: 0.4479 g CO₂, 0.0828 g H₂O. — 0.2694 g Sbst.: 9.7 ccm N (23°, 727 mm).

$C_{22}H_{19}O_5N$. Ber. C 70.02, H 5.03, N 3.71.

Gef. » 69.88, » 5.26, » 3.87.

Kolozsvár, October 1906.

588. Adolf Rising: Ueber die Sulfurirung des Guajacols.

[Mittheilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, pharmaceutische Abtheilung.]

(Eingegangen am 20. October 1906.)

Die in der chemischen Literatur¹⁻¹⁰) waltenden Widersprüche und Unklarheiten betreffs der medicinisch angewandten Guajacolsulfosäuren veranlassten die folgende Untersuchung. Obgleich L. Paul durch

1) Tiemann und Koppe, diese Berichte 14, 2017 [1881]

2) E. Barell, Pharm. Ztg. 1899, 13.

3) Höhle, Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 96.

4) Herzig und Pollak, Monatsh. f. Chem. 25, 808.

5) Hoffman-La Roche & Co., D. R.-P. 109789 (erloschen).

6) Hoffman-La Roche & Co., D. R.-P. 105052.

7) Chem. Fabrik v. Heyden, Patentanmeldung C 18820, Kl. 12g.

8) Reichhold & Co., Patentanmeldung Sch. 17920, Kl. 12q.

9) Hell & Co., Patentanmeldung H 27289, Kl. 12q.

10) Vergl. auch Beilstein, Ergänzungsbd. II, S. 563.