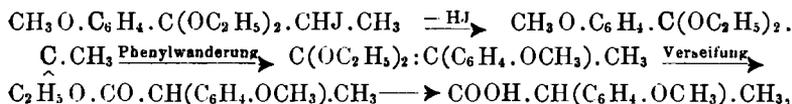


512. Paul Hoering: Über Methylendioxy-hydratropasäure; ein Beitrag zur Kenntnis der Tiffeneauschen Phenylwanderung.

[Aus Dr. Paul Hoerings Privatlaboratorium, Berlin.]

(Eingegangen am 14. August 1908.)

Kürzlich¹⁾ hatte ich zum Nachweis, daß bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Phenylglykolchlorhydrinäther das ungesättigte α -Phenyl- α -äthoxy-äthylen, $(C_6H_5)(OC_2H_5)C:CH_2$ entsteht die Additionsfähigkeit von Unterjodigsäureester mit Hilfe von Jod und Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung an das Reaktionsprodukt benutzt und dabei, wie angenommen werden durfte, den Äthoxyphenyljodhydrinäther, $(C_6H_5)(OC_2H_5)_2C.CH_2J$, erhalten. Diese Reaktion sollte auf verschiedene ungesättigte Äther, die ich im Verlauf meiner Untersuchungen über die reaktionsfähigen Dibromide von Propenylphenoläthern in Händen gehabt hatte, ausgedehnt werden, und zwar zunächst auf das α -Äthoxy-anethol, $CH_3O.C_6H_4.C(OC_2H_5):CH.CH_3$, und das α -Äthoxy-isosafrol, $CH_2O_2.C_6H_3.C(OC_2H_5):CH.CH_3$, und die so gewonnenen Äthoxyjodhydrinäther auf ihr Verhalten bei der Abspaltung von Jodwasserstoff geprüft werden. Entsprechend der von Tiffeneau bei dem einfachen Jodhydrinäther des Anethols aufgefundenen Umlagerung in den Methoxyhydratropaaldehyd wäre bei dem Äthoxyjodhydrinäther gemäß folgendem Schema:



die Bildung eines Hydratropasäurederivats zu erwarten, und die Auffindung eines solchen würde für den von Tiffeneau angenommenen Reaktionsmechanismus eine wesentliche Stütze bilden.

Beim Phenyl- und Anetholderivat war der Erfolg meiner Versuche negativ; außer geringen Spuren von Benzoesäure bzw. Anissäure sind nur neutrale Reaktionsprodukte erhalten worden, die gegen saure und alkalische Verseifung widerstandsfähig waren. Hingegen konnte aus dem Isosafrolderivat, außer den analogen Produkten, die Methylendioxy-hydratropasäure in ausgiebiger Menge als direktes Reaktionsprodukt gewonnen werden.

Ich beschränke mich darauf, im Nachfolgenden die Versuche über die Entstehung dieser Säure mitzuteilen, stehe aber von einer weiteren Verfolgung dieses Themas, sowie der Aufklärung der übrigen Reaktionsprodukte ab, da mir Hr. Tiffeneau vor kurzem Mitteilung

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1892 [1908].

machte, daß er sich ebenfalls bereits seit einiger Zeit mit dem Studium derselben Reaktion befasse.

15 g α -Methoxy-isosafrol¹⁾ wurden in 50 g Methylalkohol gelöst, 18 g Quecksilberoxyd zugegeben und unter Kühlung mit Wasser langsam 21 g Jod eingetragen. Temperatur 15—30°, zumeist 20°. Die bei der rasch erfolgenden Jodabsorption intermediär gebildete Verbindung $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$ konnte nicht isoliert werden, da sie sehr leicht Jod abspaltet. Zur Vollendung der Reaktion wurde nach erfolgter Jodabsorption noch 3 Stunden auf der Maschine geschüttelt, bis das vorhandene Quecksilberoxyd fast vollständig in rotes Jodid verwandelt war. Dieses wurde abgesaugt und das Filtrat in viel Wasser gegossen; dann wurde ausgeäthert, der Äther zur Entfernung von Jodquecksilberresten mit einer konzentrierten, wäßrigen Jodkaliumlösung geschüttelt und nach dem Trocknen abdestilliert. Der Rückstand wog 15.15 g; beim Abdestillieren des Lösungsmittels und beim Versuch, ihn im Vakuum zu destillieren, spaltete sich noch ziemlich reichlich Jod ab. Aus den angewandten 15 g hätten 27.2 g Äthoxyisosafroljodhydrinäther oder 17.3 g des ungesättigten Dimethoxyäthers entstehen müssen. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit 5 g Ätzkali und 50 g Alkohol 2½ Stunden erhitzt; darauf wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und die alkalische Lösung, in der ca. 2.4 g abgespaltenes Jod gefunden wurden, mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, zweimal ausgeäthert, aus dem Äther die gebildete Säure mit Sodalösung wieder aufgenommen und aus dieser wieder neuerdings gefällt. Die Säure fällt in dunkeln öligen Tropfen aus, die beim Abkühlen in Eiswasser teilweise kristallinisch erstarren. Zur Bestimmung der Ausbeute wurde alles in Äther aufgenommen.

Es wurden erhalten:

Rohsäure	8.2 g.
Rückstand des mit Soda erschöpften ersten Säureauszuges	0.5 »
Aus der alkalischen Lösung ausgeäthertes neutrales Teil	<u>3.5 »</u>
	12.2 g.

¹⁾ Das α -Methoxy-isosafrol wurde aus dem durch Einwirkung von Alkohol auf Isosafrol dibromid erhaltenen und durch Vakuumdestillation gereinigten α -Methoxy- β -brom-dihydroisosafrol, Sdp.₁₅: 166—169°, durch fünfständiges Erhitzen mit Natriummethylat im Autoklaven, Ölbadtemperatur 145—150°, dargestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt; Sdp.₁₂: 143—146°. Auf gleiche Weise wurde das α -Äthoxy- β -brom-dihydroisosafrol, Sdp.₁₁: 169—175°, und daraus das α -Äthoxy-isosafrol, Sdp.₁₈₋₅: 150—155°, bereitet.

Aus der Rohsäure ist bisher nur ein verhältnismäßig kleiner Teil rein krystallinisch erhalten worden. Die Säure wurde zuerst in 100 ccm Benzol-Ligroin (1 : 2) gelöst und durch Kochen mit Tierkohle entfärbt; beim Abkühlen der farblosen Lösung krystallisierten 3 g in derben Nadeln aus, die bei 76—77° schmolzen, nach Sintern bei 73°. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigten sie den Schmp. 78¹/₂—79°, der nun konstant blieb.

Die Säure ist in Wasser in der Hitze ziemlich, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, gut löslich; sie ist dem Schmelzpunkt nach mit der Säure identisch, die Bougault aus dem Methylendioxy-hydratropaaldehyd durch Oxydation mit Silberoxyd erhalten hat¹⁾.

0.1302 g Sbst.: 0.2978 g CO₂, 0.0610 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₄. Ber. C 61.85, H 5.16.

Gef. » 62.38, » 5.24.

Der zu hoch gefundene Wert für Kohlenstoff rührt von einer Verunreinigung des angewandten Bombensauerstoffs her. Ein Blindversuch ergab für das gleiche Volumen wie bei der Analyse ca. 1.5 mg Gewichtszunahme des Kaliapparats.

Zur näheren Charakterisierung wurde noch das Amid über das mittels Thionylchlorid bereitete Chlorid dargestellt; Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisierten Substanz 124°.

Ein zweiter Versuch wurde mit dem α -Äthoxyisafrol ausgeführt; es wurden 15 g Substanz, 16 g Quecksilberoxyd und 18.5 g Jod in 50 g Äthylalkohol in Reaktion gebracht. Im übrigen wurde vollständig so wie im ersten Versuch gearbeitet. Es wurden 5.7 g neutrale Substanz, Alkalilösliches, Sodaunlösliches 0.7 g und Rohsäure 4.3 g außer etwas Harz erhalten.

Die Säure war schwieriger zu reinigen, als im ersten Versuch. Die zuerst sich abscheidenden Teile beim Umlösen aus Ligroin enthielten Piperonylsäure, die durch ihre Schwerlöslichkeit in verdünntem Alkohol und in Äther entfernt werden konnte, Schmp. 225° statt 228°. Aus der Ligroinmutterlauge krystallisierte dann wieder die reine Methylendioxyhydratropasäure aus, ca. 2 g, die nach Umkrystallisieren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt zeigte.

In einem letzten Versuche wurden 10.5 g α -Äthoxyisafrol, 11 g Quecksilberoxyd und 12.5 g Jod in 50 ccm absolutem Äthylalkohol umgesetzt. Die Jodzugabe erfolgte innerhalb 3 Stunden bei 20—30°. Dann wurde noch eine Viertelstunde auf 50° erwärmt. Nach dem Absaugen des Jodquecksilbers wurde diesmal das alkoholische Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und Ammoniak von Quecksilberjodid und freiem Jod befreit. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit Äther aufgenommen und mit Soda gewaschen; im Äther verblieben 8.5 g jodfreie Substanz, in die Sodalösung ging eine sehr geringe Menge Piperonylsäure. Bei der Vakuum-

¹⁾ Compt. rend. 130, 1766 [1900].

destillation des neutralen Hauptreaktionsproduktes gingen 4.8 g unter 12.5 mm Druck von 153—163° über, dann begann Zersetzung; Rückstand 3.5 g. 3.5 g des Destillats wurden mit 1 g Ätzkali und 20 ccm absolutem Alkohol 2½ Stunden erhitzt; dann der Alkohol abdestilliert, in Wasser gegossen und ausgeäthert. Es wurden 2 g neutraler Teil erhalten, die nach 1½-stündigem Kochen mit alkoholischer Salzsäure und darauffolgendem Erhitzen mit alkoholischem Kali noch 1.7 g neutrales Produkt gaben, die bei 13 mm von 150—180° übergangen.

Aus der ersten alkalischen Verseifungslösung wurde mit Schwefelsäure 1.2 g Rohsäure abgeschieden, aus der beim Umkrystallisieren aus Wasser ein Teil reine Methoxyhydratropasäure gewonnen wurde.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Wurl, spreche ich für die Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank aus.

518. K. A. Hofmann und Karl Buchner: Verbindungen von Kobaltnitriten mit *p*-Toluidin, Diazoaminotoluol, Hydrazin und Nitrosohydrazin.

[Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1908.)

K. A. Hofmann und O. Burger¹⁾ haben gezeigt, daß die Salze der Hexanitrito-kobaltisäure, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{H}_3$, mit Ammoniak und Äthylamin im Vergleich zu den einfachen Nitriten auffallend beständig sind und keine Neigung zum explosiven Zerfall besitzen, daß sie aber bei erhöhter Temperatur die für die Komponenten normalen Umsetzungen erfahren.

Solche Reaktionen zwischen den Nitritgruppen des Komplexes und den außerhalb in zweiter Sphäre festgehaltenen Salzteilen bieten insofern Interesse, als sie beurteilen lassen, in welcher Weise diese letzteren an den Komplex gebunden sind. Auch läßt die Zähigkeit, mit der die Nitritgruppen am Kobalt hängen, Produkte erwarten, die bei freier salpetriger Säure nur als schnell durchlaufene, nicht isolierbare Zwischenstufen auftreten können.

Wir ließen zunächst *p*-Toluidin auf das Natriumsalz $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$ einwirken und erhielten

1. in Gegenwart von Essigsäure das tetranitrito-bis-toluidinokobaltisäure Toluidin, $[\text{N}_4\text{O}_8\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2]\text{H}$, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$, neben Diazoaminotoluol,

¹⁾ Diese Berichte 40, 3298 [1907].