

Die Rückoxydation mit Quecksilberoxyd ist leicht mit 40% Ausbeute ausführbar, dagegen nicht mittels Chromtrioxyd.

Reduktion von *p*-Tolu-chinolin.

Die Darstellung der Base geschah nach Skraup¹⁾ und die Reduktion wurde nach der beim Chinolin beschriebenen Methode durchgeführt. Auch hier ist zu beobachten, daß bei der Extraktion mit Äthylalkohol ein gelbes, höher schmelzendes Produkt erhalten wird, während mit Methylalkohol ein farbloses Dihydroderivat resultiert, allerdings schmilzt dasselbe nicht scharf von etwa 60–105° und läßt sich auch, da wegen schwacher Basizität die Isolierung von Salzen nicht gelang, nicht weiter reinigen.

Um über die Art der Uneinheitlichkeit einen Anhalt zu bekommen, haben wir das wiederholt mit Methylalkohol und Wasser umgelöste Präparat Molekulargewichtsbestimmungen unterworfen und fanden dabei für die dimolekulare Beschaffenheit stimmende Zahlen. Es liegt also jedenfalls nicht ein teilweise höher polymerisiertes Präparat vor, sondern eine Isomerie in der Art der Reduktion oder der Verkettung zum Doppelmolekül.

0.1844 g Sbst. in 13.9 g Aceton gaben eine Siedepunkterhöhung von 0.074°, 0.3039 g von 0.125°, 0.4052 g von 0.170°.

Mol.-Gew. Ber. 290. Gef. 306, 317, 293.

0.208 g Sbst. in 19.9 g Benzol haben eine Depression von 0.182°, 0.4929 g von 0.409°.

Mol.-Gew. Gef. 290, 302.

Die Oxydation zu *p*-Tolu-chinolin mit Quecksilberoxyd gelang mit 50% Ausbeute, mit Chromsäure aber nicht.

276. H. Thoms und W. Siebeling: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylgallussäure und deren Methyl-ester und über die Konstitution des Antiarols.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

H. Schiffer²⁾ hat im Hantzschschen Institut in Zürich die Einwirkung der Salpetersäure auf Derivate der Gallussäure und des Pyrogallols studiert. Wir haben ähnliche Versuche neuerdings von dem Gesichtspunkte aus aufgenommen, um festzustellen, ob Salpetersäure unter gewissen Bedingungen Methoxygruppen der Trimethylgallussäure zu beseitigen vermag.

¹⁾ Vergl. Fußnote 2, S. 2114.

²⁾ B. 25, 721 [1892].

Hierbei wurde ermittelt, daß die Methoxylgruppen der Trimethylgallussäure und ihrer Derivate — im Gegensatz zu ihrem Verhalten gegen alkalische Reduktion — der Einwirkung von Salpetersäure gegenüber sehr beständig sind.

Die aus unseren Versuchen sich ergebenden Resultate sind in Folgendem niedergelegt:

Bei der Nitrierung der Trimethylgallussäure konnte die Beobachtung Schiffers, der zufolge die Carboxyl- durch die Nitrogruppe ersetzt wird, bestätigt werden.

Das gleiche Mononitroprodukt bildet sich bei Einwirkung rauchender Salpetersäure auf die Eisessiglösung der Säure bei starker Kühlung (-15°). Eine weitergehende Wirkung zeigte die rauchende Salpetersäure erst beim Erwärmen:

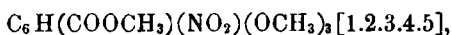
In 5 g rauchende Salpetersäure wurde eine Lösung von 0.5 g Trimethylgallussäure in 5 g Eisessig gegossen. Es trat sogleich Reaktion ein, die durch Erwärmen vervollständigt wurde. Der entstandene Körper erwies sich als Dinitro-trimethylpyrogallol (Schmp. 119°):



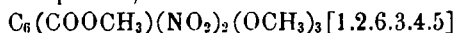
Als Hauptergebnis der Einwirkung von Salpetersäure auf die freie Trimethylgallussäure ist somit die leichte Eliminierung des Carboxyls und dessen Ersatz durch die Nitrogruppe zu nennen. Eine Veränderung an den schwer angreifbaren Methoxylgruppen der Säure ist unter diesen Umständen auch schwerlich zu erwarten. Eher möglich erschien dies, wenn die Carboxylgruppe durch Veresterung geschützt wurde.

Es gelang nun zwar, durch die Veresterung der Carboxylgruppe sie dem Angriff der Salpetersäure zu entziehen; jedoch war auch unter diesen Bedingungen die Salpetersäure nicht imstande, eine Änderung an den Methoxylgruppen zu bewirken.

Es entstanden je nach dem Grade der Einwirkung zunächst der schon von Hamburg¹⁾ erwähnte Methylester der Mononitro-trimethylgallussäure,



vom Schmp. 67° und weiterhin ein bisher noch unbekanntes Dinitroprodukt vom Schmp. 111° , dem die Formel



zukommt.

Die Darstellung dieses Esters der Dinitro-trimethylgallussäure geschah wie folgt:

¹⁾ M. 19, 599.

2 g Trimethylgallussäureester wurden in 4—5 ccm Eisessig gelöst und in Eis gestellt, aus einem Tropftrichter 10 g rauchende Salpetersäure ganz allmählich zulließen gelassen und nach Beendigung der ersten Einwirkung das Gemisch so lange über freier Flamme erhitzt, bis die blutrote Farbe der Lösung in Goldgelb übergegangen war.

Der durch Eingießen in kaltes Wasser abgeschiedene Nitrokörper wurde aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert und in farblosen Nadeln vom Schmp. 111° erhalten. Ausbeute 40%.

0.1594 g Sbst.: 0.2450 g CO₂, 0.0555 g H₂O. — 0.1557 g Sbst.: 0.2393 g CO₂, 0.0517 g H₂O. — 0.1566 g Sbst.: 12.6 ccm N (20°, 748 mm). — 0.2302 g Sbst.: 0.6830 g AgJ.

Ber. C 41.77, H 3.79, N 8.86, OCH₃ 39.20.

Gef. » 41.92, 41.916, » 3.89, 3.71, » 9.01, » 39.17.

Der Dinitro-trimethylgallussäureester stellt wahrscheinlich das Endprodukt der Einwirkung der Salpetersäure auf Trimethylgallussäureester dar. Selbst längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure führte eine Aufspaltung bzw. eine Eliminierung von Methoxyl nicht herbei.

Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure bewirkte teilweise Zerstörung der Substanz, während die Anwendung eines Nitriergemisches von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zu völliger Oxydation der Substanz führte.

Verseifung der Nitro-trimethylgallussäureester.

Aus dem Mono- und dem Dinitro-trimethylgallussäuremethylester stellten wir die freien Säuren dar, um ihr Verhalten gegen Salpetersäure zu prüfen.

Mononitro-trimethylgallussäure, C₆H(COOH)(NO₂)(OCH₃)₃[1.2.3.4.5].

Diese bisher unbekannte Säure zeigt eine große Empfindlichkeit gegen alkoholische Kalilauge, weshalb man bei der Verseifung des Esters nicht zu lange erwärmen darf. Die Säure färbt sich leicht gelb bis braun bei längerem Aufbewahren am Licht.

Wir gewannen sie in guter Ausbeute wie folgt:

3 g Mononitrotrimethylgallussäureester (Schmp. 67°) wurden in 200 ccm einer äthylalkoholischen Kaliumhydroxyldlösung durch Schüttein zur Lösung gebracht und 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure wird der Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit Soda-lösung aufgenommen und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure

angesäuert. Die sich ausscheidende Nitrotrimethylgallussäure läßt sich aus Benzol in farblosen, schräg abgeschnittenen Prismen vom Schmp. 163–164° erhalten.

Sie löst sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroin, ist schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. Ausbeute 2.7 g Säure aus 3 g Ester.

0.1665 g Sbst.: 0.2839 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 8.2 ccm N (13°, 744 mm).

Ber. C 46.7, H 4.28, N 5.45.

Gef. » 46.5, » 4.31, » 5.55.

Zu weiterem Beweise für die Zusammensetzung der Säure wurde die Analyse des Silber- und Bariumsalzes ausgeführt.

Das Silbersalz, C₆H(COO Ag)(NO₂)(OCH₃)₃[1.2.3.4.5].

Das über das Ammoniumsalz gewonnene Silbersalz wurde bei 50–60° getrocknet.

In Wasser ist es ziemlich löslich, beim Verdunsten der Lösung im Vakuum krystallisiert es in schwachgelben, wohlausgebildeten derben Krystallen.

0.0527 g Sbst.: 0.0156 g = 29.6% Ag. — 0.1156 g Sbst.: 0.0340 g = 29.42% Ag.

Ber. Ag 29.65.

Das Bariumsalz, [C₆H(OCH₃)₃(NO₂).COO]₂Ba.

Sehr leicht wasserlöslich.

0.0892 g Sbst.: 0.0318 g BaSO₄ = 20.99% Ba.

Ber. Ba 21.11.

Einwirkung von Salpetersäure auf Mononitro-trimethylgallussäure.

Es war zu erwarten, daß die Nitrotrimethylgallussäure wie die Trimethylgallussäure und die von Schiffer¹⁾ untersuchte Nitrotriäthylgallussäure Carboxyl abspalten und ein Dinitroprodukt liefern würde. Diese Vermutung bestätigte sich.

Die Säure ging beim Erwärmen mit sehr konzentrierter Salpetersäure unter Kohlensäureentwicklung in das bereits von Will²⁾ auf anderem Wege erhaltene Dinitro-trimethylpyrogallol vom Schmp. 119° über:

C₆H(NO₂)₂(OCH₃)₃[1.2.3.4.5].

Auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Mononitro-trimethylgallussäure konnte also eine Beeinflussung der Methoxylgruppen nicht beobachtet werden.

¹⁾ B. 25, 726 [1892].

²⁾ B. 21, 613 [1888].

Es war zu erwarten, daß die Nitro-trimethylgallussäure in ähnlicher Weise wie die Gallussäure ihr Carboxyl auch durch bloßes Erhitzen abgibt. Die Trimethylgallussäure tut dies bekanntlich nicht; sie kann vielmehr durch Vakuum-Sublimation gereinigt werden. Daß der Eintritt der Nitrogruppe die Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe begünstigt, konnte durch den Versuch festgestellt werden.

Kohlensäureabspaltung aus der Nitro-trimethylgallussäure durch Erhitzen.

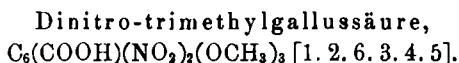
Die Säure wurde unter Darüberleiten von Wasserstoffgas im Schwefelsäurebad über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Bei 190° begann die Kohlensäureabspaltung, die bei 220° lebhafter wurde. Vorgelegte Barytlösung gab starke flockige Ausscheidung von Bariumcarbonat.

Der Versuch, aus dem harzig gewordenen Reaktionsrückstand das Abspaltungsprodukt von der wahrscheinlichen Zusammensetzung:



zu isolieren, bereitete Schwierigkeiten.

Neben unveränderter Säure konnten nur sehr geringe Mengen eines Nitrokörpers erhalten werden, der in analysereine Form nicht zu bringen war. Zu eingehenderer Untersuchung, ob er, wie vermutet werden darf, mit dem von Einhorn, Cobliner und Pfeiffer¹⁾ gefundenen Nitrokörper identisch ist, reichte die Substanz nicht aus. Immerhin hatte der Versuch gezeigt, daß die Abspaltbarkeit von Kohlensäure durch den Eintritt der Nitrogruppe wesentlich erleichtert worden ist. Noch deutlicher zeigt sich dies bei der



Diese Säure zeichnet sich, ähnlich wie die Mononitro-trimethylgallussäure, jedoch in bedeutend verstärktem Maße, durch geringe Beständigkeit gegen verdünnte alkoholische Kalilauge aus. Sie ebenso wie die einfach nitrierte Säure durch Erwärmen ihres Esters mit alkoholischem Kali darzustellen, gelang nicht; die Substanz zersetzte sich vollständig. Versuche belehrten uns indes bald, daß die Verseifung des Esters schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt und fast quantitativ vor sich geht.

3 g Dinitro-trimethylgallussäuremethylester (Schmp. 111°) wurden zu einer alkoholischen Kalilauge (5 : 200) gegeben. Der Ester löste sich mit rosa Farbe, die binnen 2 Minuten über Lachsfarben in Gelb überschlug. Nach 2-stündigem Stehen wurde mit verdünnter Schwefel-

¹⁾ Einhorn, Cobliner und Pfeiffer, B. 37, 117 [1904].

säure neutralisiert und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Die mit wenig Sodalösung aufgenommene und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällte Säure reinigten wir durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol. Sie zeigte hiernach den Schmp. 158—160°.

Leicht löslich in Eisessig, Essigester, Alkohol, schwerer in Wasser und unlöslich in Ligroin. In kohlen sauren Alkalien löst sie sich unter CO₂-Entwicklung glatt auf.

Aus Benzol krystallisiert sie in kurzen farblosen Nadeln, die sich am Lichte allmählich gelb färben. Ausbeute: Aus 5 g Ester 4 1/2 g Säure.

0.1514 g Sbst.: 0.2227 g CO₂, 0.0491 g H₂O. — 0.1539 g Sbst.: 0.2258 g CO₂, 0.0495 g H₂O. — 0.1660 g Sbst.: 13.7 ccm N (18°, 758 mm). — 0.1506 g Sbst.: 0.3390 g AgJ.

Ber. C 39.74, H 3.31, N 9.27, OCH₃ 30.7.
Gef. » 40,11, 40,01, » 3.62, 3.60, » 9.46, » 29.71.

Daß der vorliegende Körper tatsächlich die Dinitro-trimethylgallussäure darstellt, konnten wir weiterhin beweisen durch die Rückbildung zum Ester, durch Titration und durch Analyse der Salze.

Rückbildung der Säure in den Ester.

Die Veresterung der Säure zum Dinitrotrimethylgallussäuremethyl-ester ging viel schwerer vonstatten als der umgekehrte Vorgang.

1 g Säure wurde in 15 ccm Methylalkohol gelöst und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Darauf wurde 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprodukt verdunstet. Die auskrystallisierten Nadeln bestanden zum großen Teil aus unveränderter Säure.

Bei der Behandlung mit Sodalösung ging die Säure in Lösung; der ungelöst gebliebene Teil erwies sich nach dem Umkrystallisieren als der erwartete Ester vom Schmp. 111°. Es zeigte sich, daß nur 10 % der angewandten Säure verestert worden waren.

Titration der Säure mit 1/2-NaOH.

0.2035 g Sbst. in wenig Alkohol gelöst verbrauchten 1.35 ccm 1/2 NaOH. Ber. 1.348 ccm.

Das Bariumsalz der Säure, [C₆(OCH₃)₃(NO₂)₂.COO]₂Ba. Große schwach gelbgefärbte, äußerst wasserlösliche Prismen.

0.1547 g Sbst.: 0.0483 g Bariumsulfat = 18.37% Ba. Ber. 18.54 % Ba.

Das Silbersalz der Säure, C₆(OCH₃)₃(NO₂)₂.COO Ag. Mikroskopisch feine, lange Nadeln von gelber Farbe.

0.2007 g Sbst.: 0.0534 g Ag = 26.58 % Ag. Ber. 26.41 % Ag.

Kohlensäureabspaltung aus der Dinitro-trimethylgallussäure.

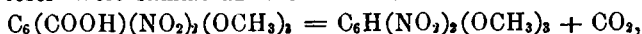
Die Säure zeigt nicht nur in ihrem Verhalten gegen Alkalien, sondern schon beim bloßen Erhitzen eine geringere Beständigkeit als die Mononitrotrimethylgallussäure.

Um die Menge der abgespaltenen Kohlensäure zu messen, gestalteten wir den Versuch durch Vorlegen einer Barytlösung von bekanntem Gehalt quantitativ.

0.2148 g Säure wurden im Wasserstoffstrom über den Schmelzpunkt erhitzt. Bei 194° begann sich gleichmäßig Kohlensäure zu entwickeln. Diese Temperatur wurde bis zum Ende der Entwicklung (ca. 2 Stunden) gehalten. Die geschmolzene Masse hatte allmählich eine dunkelbraune Farbe angenommen, blieb jedoch klar und durchsichtig.

Wir hatten 30 ccm Barytlauge ($\frac{N}{10}$ mit dem Faktor 0.9215) verwendet. Diese entsprechen 27.65 ccm $\frac{N}{10}$ -Lauge. Zum Zurücktitrieren mittels $\frac{N}{10}$ -Oxalsäure bedurften wir 14.4 ccm. Mithin waren $27.65 - 14.40 = 13.25$ ccm der Barytlauge von der abgespaltenen Kohlensäure verbraucht worden, d. h. 13.57% CO_2 hatten sich abgespalten.

Dieser Wert stimmt annähernd für die Reaktion:



bei welcher 14.56% CO_2 abgespalten werden.

Der braune, zähflüssige Reaktionsrückstand wurde in eine Kältemischung gebracht, worin er nach einiger Zeit erstarrte.

Der Körper ließ sich durch Umkrystallisieren aus Ligroin von beigemengter Säure befreien. Wir erhielten ihn in großen, gelben, durchsichtigen Krystallen, die durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Wasser einen Körper vom Schmp. 85° lieferten. Wegen Substanzmangels konnte nur eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung und eine Stickstoffanalyse (letztere mit wenig Substanz) ausgeführt werden:

0.1221 g Sbst.: 0.1879 g CO_2 , 0.0447 g H_2O . — 0.0666 g Sbst.: 6.0 ccm N (20°, 764 mm).

Ber. C 41.86, H 3.87, N 10.85.

Gef. » 41.97, » 4.09, » 10.33.

Dem Körper ist daher mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel:



zuzuschreiben.

Nitrierung der Dinitro-trimethylgallussäure.

Während einerseits die Trimethylgallussäure durch die Einführung von Nitrogruppen an Beständigkeit gegenüber der Einwirkung von Alkalien und auch gegenüber erhöhter Temperatur abnimmt, ist andererseits eine Zunahme der Beständigkeit gegenüber der Einwirkung starker Salpetersäure zu erkennen.

Trimethylgallussäure reagiert noch mit verdünnter Salpetersäure, ihr Mononitroderivat erst mit einem Gemisch von 65-proz. und rauchender Salpetersäure. Auf die Dinitrotrimethylgallussäure wirkt rauchende Salpetersäure selbst beim Erwärmen noch nicht ein.

Einige Aussicht auf Erfolg hatte erst ein mit einem Nitriergemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure unternommener Versuch. Es traten hierbei dunkelrote Färbung und Gasentwicklung als Zeichen einer stattgefundenen Reaktion auf. Durch Erwärmen wurde jedoch die Substanz völlig zerstört. Beim Eingießen in Eiswasser zeigte sich keine Abscheidung.

Es gelang uns indes bei einiger Vorsicht, das Reaktionsprodukt zu fassen, bevor Zersetzung eintrat, indem wir folgenden Weg einschlugen.

Trinitro-trimethylpyrogallol, $C_6(NO_2)_3(OCH_3)_3$ [1. 2. 6. 3. 4. 5].

Je 0.5 g Dinitrotrimethylgallussäure wurden in ein gekühltes Gemisch von 4 ccm rauchender Salpetersäure und 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure ganz allmählich eingetragen. Der Körper löste sich mit tieferer Farbe. Wir warteten mit dem Eintragen einer neuen Portion immer so lange, bis die vorige sich gelöst und die Flüssigkeit sich wieder aufgehellt hatte. Die Temperatur durfte hierbei 20° nicht übersteigen.

Nachdem alles eingetragen war, ließen wir in Eis noch $\frac{1}{2}$ Stde. stehen, wobei sich die Flüssigkeit allmählich unter Kohlensäureentwicklung hellgelb färbte. Beim Eingießen in Eiswasser fiel ein orangegelbes Öl aus, welches in kurzer Zeit krystallinisch erstarrte.

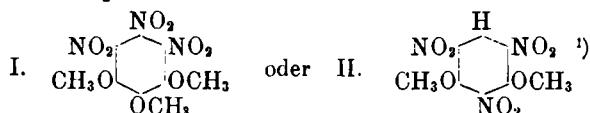
Aus heißem Methylalkohol, unter Wasserzusatz bis zur beginnenden Trübung, krystallisierte der erhaltene Körper in feinen gelben Nadeln vom scharfen Schmp. 128° . Ausbeute: 25 % der angewandten Säure.

0.1330 g Sbst.: 0.1752 g CO_2 , 0.0392 g H_2O . — 0.1364 g Sbst.: 0.1796 g CO_2 , 0.0372 g H_2O . — 0.1474 g Sbst.: 18.8 ccm N (15° , 758 mm). — 0.1457 g Sbst.: 19.2 ccm N (20° , 748 mm).

$C_9H_9O_9N_3$. Ber. C 35.65, H 3.0, N 13.9.

Gef. » 35.93, 35.91, » 3.29, 3.05, » 14.79, 14.76.

Da der Ausfall der Stickstoffbestimmungen nicht den Zweifel hob, ob dem Körper die Formel



¹⁾ C = 35.2, H = 2.56, N = 15.4

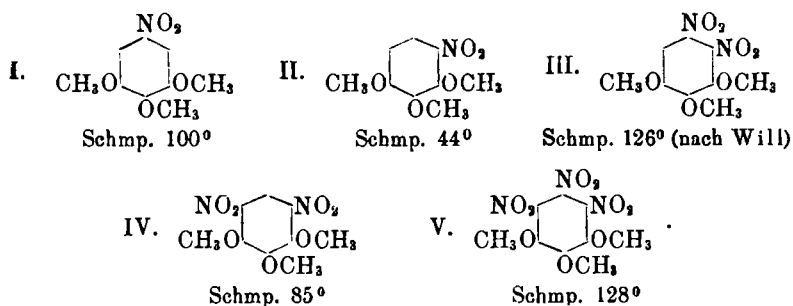
zukommt, nahmen wir noch die Methoxylbestimmung zu Hilfe. Die hierbei erhaltenen Resultate stimmten mit dem für Formel I (3 Methoxylgruppen) berechneten Werte überein.

0.1557 g Sbst.: 0.3616 g AgJ = 30.66 % OCH₃. — 0.1546 g Sbst.: 0.3586 g AgJ = 30.61 % OCH₃.

C₉H₉O₉N₃. Ber. OCH₃ 30.69.

Die Nitrierung ist also bei der Dinitrotrimethylgallussäure in analoger Weise wie bei der Trimethylgallussäure und deren Mononitroderivat ohne Beeinflussung der Methoxylgruppen verlaufen. Dem entstandenen Körper kann man die Formel eines Trinitro-trimethylpyrogallols zuschreiben.

Mit diesem Nitrokörper ist die Zahl der möglichen Nitroderivate des Trimethylpyrogallols erschöpft. Es sind die folgenden¹⁾:



Von diesen sind I, II, III bereits von anderer Seite und auf abweichendem Wege dargestellt worden. Die Körper IV und V wurden von uns zuerst erhalten.

Für die beiden erstgenannten Mononitrokörper liegt eine sichere Konstitutionsbestimmung noch nicht vor. Es schien uns daher bei dieser Gelegenheit geboten, diese Lücke der Literatur noch auszufüllen.

Ferner bedurfte die nur geringe Schmelzpunktsdifferenz zwischen Di- und Trinitrokörper (126° und 128°) noch der Aufklärung.

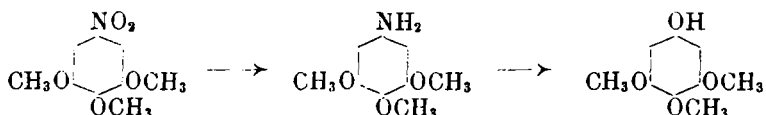
Bei der letzteren Untersuchung zeigte sich, daß der Schmelzpunkt des Willschen Dinitrokörpers zu hoch angegeben ist. Wir erhielten den Dinitrokörper sowohl aus Trimethylgallussäure, als auch aus Mononitrotrimethylgallussäure vom Schmp. 119°. Selbst mehrfaches Umkrystallisieren, auch aus Eisessig, ergab keinen höheren Schmelzpunkt.

¹⁾ I. und III.: Will, B. 21, 612–613 [1888]; II.: Einhorn, Cobliner und Pfeiffer, B. 37, 117 [1904].

Schließlich stellten wir den Körper nach Wills eigenen Angaben aus dem Mononitrokörper dar, den wir wiederum nach Will aus Pyrogalloltrimethyläther gewonnen hatten, und erhielten ihn ebenfalls nur vom Schmp. 119°.

Wir halten daher diesen Schmelzpunkt des Dinitrotrimethylpyrogallols (Formel III) für zutreffend.

Was die Konstitutionsbestimmung der Mononitrokörper anbetrifft, so glaubten wir zunächst durch CO₂-Abspaltung aus der Mononitrotrimethylgallussäure zu Formel II zu gelangen. Dieses Nitroderivat hätte dann bei 44° schmelzen müssen, wonach für den Willschen Mononitrokörper nur die Struktur I übrigbliebe. Jedoch scheiterte dieser Versuch, wie erwähnt, daran, daß das Reaktionsprodukt nicht zu isolieren war. Auch Erhitzen der Säure mit überschüssigem Kalk hatte nicht den gewünschten Erfolg. Wir schlugen daher zur Konstitutionsbestimmung den folgenden Weg ein:



Es gelang uns, das aus dem Willschen Mononitroprodukt durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure erhaltliche Amin¹⁾ durch Diazotieren und Zersetzen des Diazokörpers in ein Phenol überzuführen, welches mit dem von Will²⁾ und später von Kiliani³⁾ auf anderem Wege, unter dem Namen Antiarol, erhaltenen Körper identisch ist.

Versuch: 1 g Amino-pyrogalloltrimethyläther wurde in 10 g 20-prozentiger Schwefelsäure gelöst und kalt mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, wobei die Flüssigkeit sich hellgelb färbte. Hierauf erhitzen wir auf dem Wasserbade, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfand und ließen langsam erkalten.

Es schieden sich außer einer Harzmasse leicht mechanisch davon zu trennende gelbgefärbte Nadeln aus, die, auf Ton gepreßt, durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Benzol rein weiß erhalten wurden. Schmp. 146°.

Sie erwiesen sich als das Willsche Phenol C₆H₂(OH)(OCH₃)₃ [1. 3. 4. 5], mit welchem gemischt, sie keine Depression ergaben.

Damit ist nicht nur die Konstitution des einen, sondern auch des anderen Mononitrokörpers erwiesen, sowie ferner auch die des erhaltenen Antiarols sicher gestellt, für welches bisher noch die Formeln des 1-Oxy-3.4.5-trimethoxybenzols und eines 4-Oxy-1.3.5-trimethoxy-

¹⁾ B. 21, 613 [1888].

²⁾ B. 21, 612 [1888].

³⁾ C. 1896, II, 591.

benzols in Frage kamen. Will hatte nämlich den Körper durch teilweises Methylieren von Dimethoxy-hydrochinon erhalten und dabei unentschieden gelassen, an welcher Stelle Hydroxylwasserstoff durch Methyl ersetzt war.

Das Antiarol, welches aus dem Milchsafte des javanischen Giftbaumes *Antiaris toxicaria* Leschen zuerst erhalten wurde, erweist sich also als ein 1-Oxy-3.4.5-trimethoxybenzol, $C_6H_2(OH)(OCH_3)_3$ [1. 3. 4. 5].

277. H. Thoms und W. Drauzburg: Über die Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf Dihydro-anethol.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

Gibt man zu Dihydroanethol, $C_6H_4(C_2H_5)(OCH_3)$ [1.4], 25-proz. Salpetersäure, so tritt keine sichtbare Einwirkung ein, selbst nicht bei 8-tägigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches oder beim Erwärmen desselben. Deutliche Veränderung zeigt sich indes bei Anwendung einer konzentrierten Säure. Versetzt man ein Gemisch gleicher Teile Dihydroanethol und Eisessig mit einem Gemisch gleicher Teile 45-proz. Salpetersäure und Eisessig, so färbt sich die Flüssigkeit schon in der Kälte gelb; auf dem Wasserbade angewärmt, tritt unter Entwicklung nitroser Dämpfe heftige Reaktion ein.

Das entstandene Reaktionsprodukt erweist sich als nicht einheitlich. Schon beim Abkühlen des Reaktionsgemisches scheiden sich aus demselben Krystalle ab, während der Boden des Gefäßes von einem dicken, korallenroten, nicht krystallisierenden Öl bedeckt ist.

Die Krystalle konnten als Anissäure identifiziert werden. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Anethol hat Cahours¹⁾ das Entstehen von Anissäure neben Anisaldehyd bereits beobachtet. Daß dieser auch aus dem Dihydroanethol durch die oxydierende Einwirkung der Salpetersäure gebildet wird, konnte durch uns festgestellt werden.

Wird das nach dem Behandeln mit Soda und nach Entfernung des Anisaldehyds übrigbleibende Öl im luftverdünnten Raum destilliert, so geht zunächst noch unverändert gebliebenes Dihydroanethol über. Bei 169° und 9 mm Druck wird ein hellgelbes Öl erhalten, das sich als ein Mononitroderivat des Dihydroanethols erweist.

¹⁾ A. 56, 307; 41, 565.