

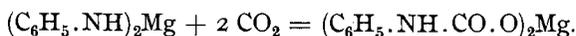
Außer diesen beiden Pikraten wurden noch 2 g eines Pikrats vom Schmp. 163—164° in glänzenden, hellgelben Blättchen gewonnen. Dieses Pikrat wurde aus den Produkten der dritten Fällung von den Fraktionen 180—190° und 190—202° erhalten. Anfänglich gaben diese Fällungen dicke Öle, die aber nach 5—6 Tagen zum Teil krystallisierten. Die abgesogenen und mit Äther gewaschenen Krystalle wurden mehrmals aus Essigester umkrystallisiert. Sie bildeten dann Nadeln, die an der Luft braun wurden, und gaben Schmelzpunkts-Depressionen mit den Pikraten zweier Kollidine von unbekannter Struktur, welche sich aus dem Kondensationsprodukt von Acetaldehyd mit Ammoniak abscheiden ließen: 1. vom Schmp. 132—133° und 2. vom Schmp. 163—164°. Leider konnten wir nicht eine Schmelzpunkts-Mischprobe mit dem dritten Kollidin-Pikrat unbekannter Struktur aus Acetaldehyd machen, welches ebenfalls den Schmp. 163—164° hat, da wir über eine Probe dieses letzteren Pikrats nicht mehr verfügten.

332. A. P. Terentiew und A. M. Rubinstein: Die Kern-Carboxylierung von aromatischen Aminen.

[Aus d. Laborat. für organ. u. analyt. Chem. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 18. Juni 1927.)

Die primären aromatischen Amine reagieren mit aktiviertem Magnesium¹⁾, indem sie ein Atom Wasserstoff in der Aminogruppe gegen Metall austauschen. Die so erhaltenen Magnesium-anilide ziehen bei niedrigerer Temperatur begierig Kohlendioxyd an und gehen dabei in Salze der Carbamidsäure über:



In gleicher Weise reagieren Magnesium-jodanilide²⁾, die durch Einwirkung von Magnesium-jodmethyl auf Anilin erhalten werden. Beim Erhitzen auf 200° und darüber werden diese Verbindungen zersetzt. Am häufigsten verwandeln sie sich hierbei in die entsprechenden Derivate des Harnstoffs:



Die aufgenommene Carbonylgruppe bleibt dabei an den Stickstoff gebunden. Ein ähnliches Verhalten wurde von Houben bei Magnesium-jodarylen³⁾, sowie von Erdmann und van der Smissen⁴⁾ bei Calcium-aniliden und von dem einen von uns⁵⁾ bei Magnesium-aniliden beobachtet.

Houben versuchte dann, durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 200° oder durch Kochen mit Dimethyl-anilin die Carboxylgruppe in den Kern überzuführen. Mit primären Aminen ist ihm diese Umlagerung nicht gelungen, bei sekundären Aminen ist diese Reaktion dagegen durchführbar, und Houben konnte auf diesem Wege aus Monomethyl-anilin *p*-Methyl-

1) Das Magnesium-Pulver wurde zu diesem Zweck nach Terentiew, Ztschr. anorgan. Chem. **162**, 349 [1927], mit etwas Jod stark erhitzt.

2) Houben, B. **37**, 3978 [1904], **38**, 3017 [1905]; Houben und Schottmüller, B. **42**, 3729 [1909].

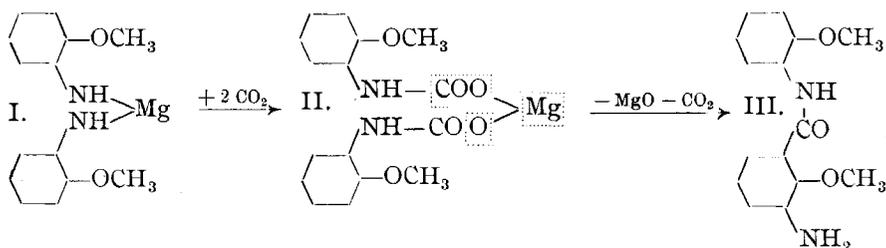
3) l. c.

4) A. **361**, 32 [1908].

amino-benzoesäure und aus Monoäthyl-anilin durch Kochen mit einem Überschuß desselben *p*-Äthylamino-benzoesäure erhalten.

Wir wählten für unsere Versuche mit aktiviertem Magnesium das *o*-Anisidin. Beim Erwärmen mit aktiviertem Magnesiumpulver beginnt die Reaktion schon bei 120–130°; bei Siedetemperatur und genügender Amin-Menge wird alles Magnesium verbraucht. Das erhaltene Magnesium-*o*-anisidid (I) verwandelt sich bei Zutritt von Kohlendioxyd in das entsprechende Carbaminat (II), das durch Säuren unter CO₂-Abspaltung in *o*-Anisidin übergeführt wird. Wenn man aber mit einem Überschuß von Anisidin erwärmt, entsteht ein Körper, der von Säuren nicht mehr angegriffen wird. Dieser Körper ist das *o*-Anisidid der 2-Methoxy-3-amino-benzoesäure (III). Beim Kochen mit Alkalien zerfällt dieser Körper in *o*-Anisidin und 2-Methoxy-3-amino-benzoesäure, wodurch seine Struktur aufgeklärt ist. Die Stellung des Carboxyls ist durch Desamidierung und Überführung des entstandenen Produktes in Phthalsäure festgestellt worden.

Die Darstellung des Anisidids des 2-Methoxy-3-amino-benzoesäure kann also nach folgendem Schema geschehen:



Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Magnesium-*N*-*o*-anisyl-carbaminats.

Die Reaktion wurde in einem langhalsigen Kolben, der mit einem verzweigten Vorstoß und Luftkühler versehen war, durchgeführt. Die Luft wurde aus dem Kolben durch einen CO₂-Strom vertrieben, denn das entstehende Magnesium-anisidid wird an der Luft sehr rasch oxydiert. Um die Reaktion bis zu Ende zu führen und die Reaktionsmasse möglichst flüssig zu erhalten, benutzen wir das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge Amin (auf 3 g Mg 65 g *o*-Anisidin). Das frisch mit Jod aktivierte Magnesiumpulver wurde dann allmählich zu dem siedenden Anisidin hinzugefügt. Die Reaktion verläuft alsbald so energisch, daß man das Erwärmen einstellen muß. Nach ungefähr 20–30 Min. ist die Reaktion beendet; die entstandene Masse wird bis auf 150° abgekühlt und sodann trockne Kohlensäure eingeleitet. Die Absorption vollzieht sich sehr rasch, und es bildet sich ein Niederschlag von *N*-*o*-anisyl-carbaminsaurem Magnesium als krystallinische, in Wasser unlösliche Masse, die sich an der Luft nicht verändert und von Säuren in Kohlendioxyd und *o*-Anisidin zerlegt wird.

Bei 150° findet also noch keine Umlagerung in Harnstoff-Derivate statt.

Umwandlung des *N*-*o*-anisyl-carbaminsauren Magnesiums.

Gewöhnlich isolierten wir nicht das Carbaminat, sondern steigerten nach vollendeter CO₂-Absorption die Temperatur sofort auf 250–270°;

auf dieser Höhe wurde sie dann 2—4 Stdn. erhalten. Während der ganzen Reaktionsdauer wurde langsam CO_2 durchgeleitet, um etwaigen Luft-Zutritt zu verhindern. Wenn bei dieser Temperatur der CO_2 -Strom unterbrochen wurde, konnte man kleine Glasbläschen aus der Reaktionsmasse aufsteigen sehen. Nach Beendigung der Reaktion wurde das überschüssige Anisidin mit Wasserdampf abgetrieben oder durch öfteres Auswaschen mit etwas kaltem Xylol entfernt. Die hinterbliebene Masse wurde in Salzsäure gelöst (keine Gasentwicklung mehr) und zur sauren Lösung ein Überschuß an N-Acetat hinzugefügt. Die ausgeschiedenen, hellgelben Krystallblättchen sind schwer zu reinigen, denn sie werden an der Luft leicht oxydiert. Was besonders in Lösungen der Fall ist. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser und vorsichtiges Sublimieren erhielten wir schließlich weiße, stark lichtbrechende Blättchen vom Schmp. 178° . Die Substanz löst sich in Säuren und gibt mit Salzsäure ein krystallinisches Chlorhydrat. In heißem Wasser, Alkohol, Äther, Essigsäure und heißem Benzol ist sie löslich. Wäßrige Lösungen färben sich an der Luft dunkel; aus ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung wird Ag ausgeschieden; mit FeCl_3 erhält man eine rote Färbung.

0.1085 g Sbst.: 0.2636 g CO_2 , 0.0561 g H_2O . — 0.1261 g Sbst. (nach Kjeldahl): 9.58 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 66.18, H 5.88, N 10.29. Gef. C 66.26, H 5.74, N 10.64.

Vergleich mit *N, N'*-Di-*o*-anisyl-harnstoff: Bei der Umlagerung konnte sich Dianisyl-harnstoff gebildet haben; diese Möglichkeit war um so schwerer auszuschließen, als die Analysen-Zahlen für Dianisyl-harnstoff die gleichen sind und der Schmp. 182° dieses Harnstoffs dem des untersuchten Produktes sehr nahe liegt. Wir verglichen deshalb beide Verbindungen miteinander. Der Dianisyl-harnstoff wurde für diese Zwecke nach Mühlhäusers⁵⁾ Verfahren durch Einwirkung von Phosgen auf *o*-Anisidin dargestellt.

Der Vergleich ergab Folgendes:

Das erhaltene Produkt: Schmp. 178°	<i>N, N'</i> -Di- <i>o</i> -anisyl-harnstoff: Schmp. 182°
Färbt sich an der Luft, besonders in Lösungen, leicht dunkel	Wird an der Luft und in Lösungen nicht merklich verändert
Krystallform: Blättchen	Krystallform: Nadeln
Löslich in Wasser, verd. und konz. Säuren, Alkohol	Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und wäßrigen Säuren
Wird durch Kochen mit Laugen zersetzt	Wird durch Kochen mit Laugen nicht verändert

Außerdem stellten wir eine Mischprobe beider Substanzen her, die bei 149° schmolz, was ebenfalls auf von einander verschiedene Verbindungen schließen läßt.

Einwirkung von Ameisensäure.

Beim Kochen mit verd. Ameisensäure verwandelt sich das Anisidid in ein Formylderivat, das die Formel $(\text{CH}_3\text{O})^2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)^2(\text{NH}\cdot\text{CHO})^3$ besitzen muß. Diese Verbindung bildet weiße, feine Krystalle; sie krystallisiert gut aus Wasser, schmilzt bei 133° und ist viel beständiger als das Anisidid selber.

0.2115 g Sbst.: 0.4950 g CO_2 , 0.0974 g H_2O . — 0.2267 g Sbst. (nach Dumas): 18.4 ccm N (20° , 753 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 64.00, H 5.33, N 9.33. Gef. C 63.83, H 5.01, N 9.14.

⁵⁾ A. 207, 235 [1881].

Hydrolyse des *o*-Anisidids der 2-Methoxy-3-amino-benzoesäure.

Das Reaktionsprodukt vom Schmp. 178° wurde in einem Destillationskolben mit Natronlauge gekocht; hierbei gingen mit dem Wasserdampf ölige Tröpfchen von *o*-Anisidin über. Es wurde so lange gekocht, als das Destillat noch Braunfärbung mit konz. Salpetersäure zeigte. Aus der im Kolben verbliebenen alkalischen Lösung konnte durch einen Überschuß an Essigsäure eine krystallinische Substanz abgeschieden werden, die nach 2-maligem Umkrystallisieren bei 153° schmolz.

0.1797 g Subst.: 0.3798 g CO₂, 0.0852 g H₂O. — 0.2461 g Subst. (nach Kjeldahl): 15.20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄.

C₈H₉O₃N. Ber. C 57.48, H 5.39, N 8.38. Gef. C 57.64, H 5.27, N 8.64.

Diese Substanz ist also der Analyse nach eine 2-Methoxy-3-amino-benzoesäure (IV). Sie ist in wäßrigen Säuren und Laugen, in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol löslich, färbt Eisenchlorid-Lösung rotviolett, reduziert Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung und scheidet mit Kupferacetat ein schwerlösliches Cu-Salz aus.

Um die Stellung des Carboxyls zu beweisen, desamidierten wir die erhaltene Amino-säure in üblicher Weise durch Diazotieren und Reduktion mit SnCl₂ in alkalischer Lösung. Das Unbequeme an diesem Verfahren besteht darin, daß die entstandene Methoxy-benzoesäure von den Zinnsalzen sehr schwer zu trennen ist. Das Gemisch wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand sublimiert. Hierbei verflüchtigten sich in kleiner Menge Krystalle vom Schmp. 72°; es handelte sich mithin um Phthalid, das bei 73° schmilzt und sehr leicht aus *o*-Methoxy-benzoesäure entsteht⁶⁾. Als wir die erhaltenen Krystalle mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydierten, bildeten sich lange, prismatische Krystalle von Phthalsäure, die nahe bei 187° schmolzen. Der Schmelzpunkt ist für Phthalsäure bekanntlich jedoch nicht charakteristisch wegen ihrer großen Neigung zur Anhydrid-Bildung. Wir identifizierten das Produkt deshalb noch sicherer durch Erhitzen mit Resorcin und konz. Schwefelsäure, um es in Fluorescein überzuführen, dessen charakteristische gelbgrüne Fluoreszenz nach Zusatz von Alkali dann auch unverkennbar zu beobachten war.

333. Ernst Späth und Herbert Quietensky: Die Aufspaltung der Methylendioxygruppe.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 29. Juli 1927.)

Die Darstellung von Methylen-äthern mehrwertiger Phenole und die Aufspaltung dieser Äther hat eine gewisse Bedeutung, weil Verbindungen, welche die Methylendioxygruppe besitzen, häufig in der Natur vorkommen und mehrere derselben als Heilmittel und auch als Riechstoffe verwendet werden. Die Aufspaltung der Methylendioxygruppe bei Phenol-äthern dieser Art ist bereits mehrfach untersucht worden, obzwar bisher

⁶⁾ Hessert, B. 10, 1466 [1877]; Hjelt, B. 25, 524 [1892]