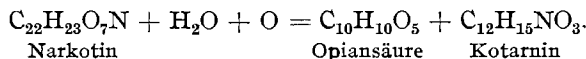


405. W. M. Rodionow, S. J. Kanewskaja und G. W. Kupinskaja: Über die Einwirkung von Alkalihypochlorit auf Hemipinimid.

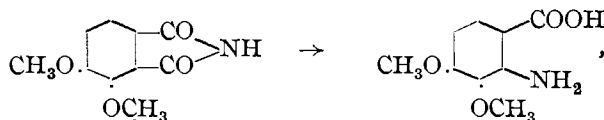
[Aus d. Laborat. für Alkaloid-Chemie d. II. Moskauer Universität.]

(Eingegangen am 16. August 1929.)

Bei der Darstellung von Kotarnin aus Narkotin entsteht als Nebenprodukt die sog. Opiansäure, die bis jetzt keine praktische Verwendung gefunden hat:



Die Opiansäure läßt sich sehr leicht durch Oxydation oder nach der Cannizzaroschen Reaktion in Hemipinsäure überführen. Man könnte nun denken, daß die letztere Verbindung über ihr Anhydrid und Imid mit größter Leichtigkeit die 2-Amino-veratrumsäure liefern würde:



die als eine substituierte Anthranilsäure zu verschiedenen Synthesen, sowohl in der Farben- als auch in der pharmazeutischen und Riechstoff-Chemie mit voraussichtlich großem Erfolge verwendbar sein würde.

Versuche, diese Substanz herzustellen, sind bereits vor mehreren Jahren von Kühn¹⁾ unternommen worden, der zeigen konnte, daß das Hemipinimid bei der Behandlung mit Hypochlorit mit einer Ausbeute von 30% die gesuchte 2-Amino-3,4-dimethoxy-benzol-1-carbonsäure liefert. Die Konstitution dieser Amino-veratrumsäure hat Kühn ohne jeden Zweifel bewiesen, indem er die betreffende Amino-säure durch Elimination der Aminogruppe mittels Amylnitrits in gewöhnliche Veratrumsäure überführte. In seiner kurzen Arbeit über diese Substanz macht Kühn jedoch keine Angaben, ob er versucht hat, die Reaktion irgendwie quantitativ zu gestalten. Da aber in den meisten Fällen die Hofmannsche Reaktion bei weitem bessere Resultate liefert, war es verlockend, diese Reaktion etwas gründlicher zu studieren. Die ersten Versuche wurden genau nach den Kühnschen Angaben angestellt und bestätigten vollauf seinen Befund, machten aber die Dimethoxy-anthranilsäure zu einer recht schwer zugänglichen und teuren Substanz.

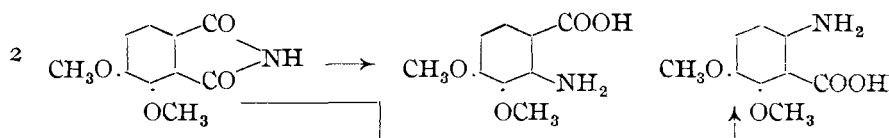
Da nun die Amino-veratrumsäure eine verhältnismäßig ziemlich leicht lösliche Substanz ist, so haben wir zuerst versucht, die mangelnde Ausbeute durch die Verluste in den Filtraten nach dem Ansäuern zu erklären. Alle Mutterlaugen wurden deshalb peinlichst untersucht und mit verschiedenen Lösungsmitteln erschöpfend extrahiert, aber jedesmal nach dem Abtreiben der Extraktionsmittel haben wir nur die unerquicklichsten Schmierer erhalten. Nach diesen Versuchen lag die Vermutung nahe, daß die Verschmierung, welche, wie wir bemerkt hatten, hauptsächlich während der Neutralisation mit einer Mineralsäure zu entstehen schien, durch einen auch nur ganz geringen Überschuß an Hypochlorit hervorgerufen werden könnte.

¹⁾ Kühn, B. 28, 809 [1895].

Die weiteren Untersuchungen haben die Richtigkeit dieser Vermutung vollständig bewiesen.

Um die schädliche Wirkung der überschüssigen nascierenden unterchlorigen Säure zu verhindern, haben wir zu dem alkalischen Reaktionsgemisch eine kleine Menge Natriumbisulfit zugegeben. Schon die ersten Versuche zeigten, daß die Mutterlauge nach dem Abfiltrieren der 2-Amino-*veratrum*säure bei der vorherigen Zugabe von Natriumbisulfit ganz hell wurde und sich sehr leicht auschloroformieren ließ. Der Chloroform-Auszug gab nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine helle, schön krystallisierende Substanz, die bei 95–98° schmolz.

Die Voraussetzung, daß hier die verunreinigte 2-Amino-3,4-dimethoxybenzoesäure von Kühn vorlag, hat sich als unrichtig erweisen, da die Substanz auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ihren Schmelzpunkt kaum erhöhte und jetzt scharf bei 99° schmolz. Alle Eigenschaften der neuen Verbindung — ihre Löslichkeit in kohlensauren Alkalien, das Vorhandensein einer diazotierbaren Aminogruppe und 2 Methoxygruppen sowie die Stickstoff-Analyse — zeigten bald, daß hier eine neue isomere Amino-dimethoxybenzoesäure vorlag, und zwar in einer sehr guten Ausbeute von 63–65%. Die Entstehung dieser neuen Säure ist sehr leicht zu erklären: Bei der Verarbeitung des Hemipinimids kann man die Bildung von zwei isomeren Säuren erwarten:



Die Analyse der von uns isolierten Verbindung und alle ihre Eigenschaften ließen dann auch keinen Zweifel darüber, daß es uns gelungen war, die noch nicht beschriebene 6-Amino-*veratrum*säure (2-Amino-5,6-dimethoxybenzol-1-carbonsäure) zu erhalten. Obgleich nun nach dem von uns benutzten Verfahren keine andere Verbindung als die 2-Amino-5,6-dimethoxybenzoesäure erwartet werden konnte, haben wir trotzdem die isolierte Säure durch Elimination der Aminogruppe in die von Perkin²⁾ unlängst hergestellte und von ihm als *o*-*Veratrum*säure bezeichnete Substanz übergeführt; hierbei fanden wir, daß unsere entaminierte Verbindung mit der Perkinschen Säure identisch ist. Außerdem haben wir aus der Diazoverbindung der neuen Amino-säure auch ihr Hydrazin-Derivat hergestellt und analysiert.

Auf diese Weise ist es uns gelungen, die Einwirkung von Hypochlorit auf Hemipinimid quantitativ zu gestalten. Die beiden isomeren Dimethoxyanthranilsäuren gehören jetzt zu den leicht zugänglichen Substanzen, und wir bitten deshalb die Fachgenossen, uns dieses Gebiet für weitere Untersuchungen noch eine Zeitlang zu überlassen.

Beschreibung der Versuche.

Herstellung der Hemipinsäure.

Wir haben Hemipinsäure nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt: 1. aus der Opiansäure durch Oxydation in alkalischer Lösung mit

²⁾ G. A. Edwards, W. H. Perkin jun. und F. W. Stoye, Journ. chem. Soc. London **127**, 195–199 [1925].

1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung (Ausbeute ca. 88–90%), 2. nach Beckett und Wright³⁾ durch Behandeln der Opiansäure mit Ätzlauge.

Da die Original-Abhandlung von Beckett und Wright nicht leicht zugänglich ist und wir das Verfahren auch etwas modifiziert haben, soll unsere Arbeitsweise hier in aller Kürze beschrieben werden: 200 g Opiansäure werden 3 Stdn. auf einem stark kochenden Wasserbade mit 200 g Natriumhydroxyd und ca. 400 ccm Wasser erwärmt. Der sich dabei bildende, hellgelbe Niederschlag wird in 700 ccm Wasser aufgelöst und von kleinen Mengen unlöslicher, schmieriger Teilchen abfiltriert. Das Filtrat wird mit Salzsäure stark angesäuert (deutliche Reaktion auf Kongopapier) und das ausgeschiedene Gemisch von Hemipinsäure und Mekonin abgesaugt. Der Niederschlag wird mit 10-proz. Sodalösung in der Kälte behandelt, wobei nur die Hemipinsäure in Lösung geht, und so von dem ungelöst bleibenden Mekonin befreit. Das klare Filtrat wird mit Salzsäure ausgefällt und abgesaugt. Die auf diese Weise hergestellte Hemipinsäure ist aber noch lange nicht rein und muß deshalb noch einmal mit Sodalösung behandelt werden. Nach der zweiten Reinigung mit Soda erhält man 95 g Hemipinsäure (ca. 87% Ausbeute). Die Säure schmilzt bei 171–172° und ist immer noch nicht ganz rein. Einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser liefert aber nunmehr die chemisch reine Säure mit dem scharfen Schmp. 176–177°. Die Ausbeute reduziert sich bei dieser Reinigung auf 82–83 g (ca. 77%).

Das als Nebenprodukt gewonnene Mekonin ist nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Wasser ganz rein und schmilzt scharf bei 102–103°. Die Ausbeute ist gut und beträgt ca. 85% der Theorie.

Hemipinsäure-anhydrid und -imid.

Die Darstellung von Hemipinsäure-anhydrid vollzieht sich am besten nach Beckett und Wright³⁾. Zuerst haben wir das gewonnene Anhydrid aus Benzol nach Wegscheider⁴⁾ umkrystallisiert; später hat sich aber herausgestellt, daß diese Operation überflüssig ist, und daß auch nicht umkrystallisiertes Anhydrid in vorzüglicher Ausbeute das Hemipinimid liefert. 100 g Hemipinsäure werden 3 Stdn. auf 180° erhitzt. Der Kolben-Rückstand (der Kolben wird gewöhnlich zerschlagen) wird fein gepulvert, mit 65 g Ammoniumcarbonat innig gemischt und dann ca. 1 Stde. auf 180–200° erhitzt. Der Endpunkt der Reaktion wird am Aufhören der NH₃-Entwicklung erkannt. Das Rohprodukt wird einmal aus Alkohol umkrystallisiert; es ist dann ganz rein und schmilzt scharf bei 229–230°. Die Ausbeute beträgt 86–88 g = ca. 95% der Theorie.

Einwirkung von Kaliumhypochlorit auf Hemipinimid.

10 g Hemipinimid werden allmählich in gekühlte Kalilauge (31.6 g KOH in 100 ccm Wasser) eingetragen. Zu der auf diese Weise erhaltenen Lösung werden 100 ccm Kaliumhypochlorit (3.3-proz.) zugegeben. Während dieser Zugabe wird das Reaktionsgemisch merkbar heller, und die Temperatur steigt langsam bis auf 30°. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Gemisch 15 Min. auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt, dann wieder auf 15–20° abgekühlt und mit 10 g Natriumbisulfit versetzt. Darauf wird

³⁾ Jahresber. Chem. 1876, 806.

⁴⁾ Monatsh. Chem. 18, 649.

das Reaktionsgemisch vorsichtig mit Salzsäure neutralisiert (neutral auf Lackmus-Papier) und dann mit Eisessig ausgefällt, wobei sich 3 g 2-Amino-veratrumsäure abscheiden. Die Säure ist direkt beinahe chemisch rein und schmilzt bei 181–182° (183–184° nach Kühn). Die Ausbeute beträgt 31% der Theorie.

Die Mutterlauge wird mit Chloroform ausgezogen. Der helle Chloroform-Auszug wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und dann das Chloroform abgetrieben. Der nahezu farblose, krystallinische Rückstand schmilzt bei 95–98°. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in schwach gelb gefärbten, glänzenden Blättchen, die bei 98–99° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 6.1 g = ca. 64% d. Th. Die 2-Amino-5.6-dimethoxy-benzoesäure ist leicht löslich in kaltem Wasser, heißem Alkohol und Ligroin; sie läßt sich diazotieren und liefert dann mit β -Naphthol einen ziemlich leicht löslichen, roten Farbstoff.

Die Gesamtausbeute, auf beide Säuren berechnet, beträgt somit 9.1 g = ca. 95% der Theorie.

Die Stickstoff-Bestimmung wurde durch Diazotierung und auch nach Kjeldahl-Fritsche ausgeführt.

0.1421 g Sbst. verbrauchten 7.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , entspr. 0.01045 g N.
 $C_9H_{11}O_4N$. Ber. N 7.1. Gef. N 7.3.

2.3-Dimethoxy-benzol-1-carbonsäure.

3 g konz. Schwefelsäure und 3.5 ccm absol. Alkohol werden vorsichtig zusammengemischt, mit 4.3 g Amylnitrit in Äthylalkohol versetzt und dann auf 0° abgekühlt. In die abgekühlte Lösung werden 3g 2-Amino-5.6-dimethoxy-benzoesäure eingetragen, wobei sofort ein gelber, flockiger Niederschlag entsteht. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen wird das Reaktionsgemisch auf das Wasserbad gesetzt und solange erwärmt, bis die Stickstoff-Entwicklung aufgehört hat. In dem Kolben findet sich dann eine klebrige, braune Masse. Um den überschüssigen Alkohol zu entfernen, wird der Rückstand alkalisch gemacht, mit Äther ausgezogen, dann mit verd. Salzsäure neutralisiert und wieder ausgeäthert. Der 2. Äther-Auszug liefert nach dem Abtreiben des Extraktionsmittels einen hellbraunen, festen Niederschlag. Die Ausbeute an der noch stark verunreinigten Säure ist 2.2 g. Die Säure läßt sich ziemlich schwer reinigen. Am besten erhält man das reine Produkt, wenn man aus Ligroin umkrystallisiert. Die Säure fällt aus diesem Lösungsmittel in mikroskopisch kleinen Kryställchen von schwach gelber Farbe aus. Das Umkrystallisieren ist mit großen Verlusten verbunden. Die analysenreine Säure schmilzt bei 119–120° (unkorr.). W. H. Perkin gibt 122° an.

Das Molekulargewicht der Säure wurde durch die Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge bestimmt.

0.0943 g Sbst.: verbrauchten 5.06 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, entspr. 0.02024 g NaOH.
 $C_9H_{10}O_4$. Mol.-Gew. ber. 182, gef. 187.

Chlorhydrat der 5.6-Dimethoxy-2-hydrazino-benzol-1-carbonsäure.

3 g 2-Amino-5.6-dimethoxy-benzoesäure werden in 10 ccm Wasser unter Zugabe von 4.3 g Salzsäure ($d = 1.19$) aufgelöst, auf 0° abgekühlt und wie üblich mit 30-proz. Nitrit-Lösung diazotiert. Die Diazoverbindung

ist ziemlich schwer löslich; der Inhalt des Becherglases erstarrt deshalb bei der angegebenen Konzentration zu einer festen, krystallinischen Masse. Zu dem Reaktionsgemisch gibt man dann auf einmal 14 g Zinnchlorür, gelöst in 12 g konz. Salzsäure. Die etwas rosagefärbte Diazoverbindung wird weiß, löst sich intermediär auf und erstarrt dann wieder zu einem festen Brei. Die Masse wird einige Stunden in der Kältemischung stehen gelassen, dann scharf abgesaugt und auf dem porösen Tonteller getrocknet. Ausbeute 2.9 g = ca. 76% d. Th. Um dieses Phenyl-hydrazin-Derivat asche-frei zu erhalten, löst man es in Alkohol, filtriert ab und fällt das blanke Filtrat mit Äther aus. Die Verbindung hat Hydrazin-Eigenschaften, reduziert z. B. die Fehlingsche Lösung; sie schmilzt bei 195–196°, indem sie vorher bei ca. 140–145° dunkel wird.

0.0093 g Sbst.: 0.98 ccm N (22°, 746 mm) (Mikro-Dumas).

$C_9H_{13}O_4N_2Cl$. Ber. N 11.27. Gef. N 11.48.

406. O. Faust:

Die Zersetzungs-Geschwindigkeit von Viscose-Lösungen.

(Eingegangen am 10. August 1929.)

Die Frage nach der Zersetzungs-Geschwindigkeit von gewissen Cellulose-Lösungen beim Regenerieren von Cellulose, insbesondere aus Viscose, ist bisher kaum behandelt worden, obgleich sie eigentlich von besonderem Interesse sein sollte, wenn man berücksichtigt, daß die erwähnten Zersetzungen in der Praxis der Kunstseiden-Industrie in so großem Maßstabe vorgenommen werden, und daß gerade hier einerseits der Zeitfaktor, andererseits überhaupt die bei der Zersetzung und Fadenbildung auftretenden und sich zum Teil überdeckenden, physikalischen und chemischen Vorgänge von größter Bedeutung für die Qualität des erzeugten Fadens sind. Ich habe vor einiger Zeit¹⁾ auf einige diese Fragen berührende Punkte auf Grund meiner Arbeiten hingewiesen.

Wesentlich ist bei der experimentellen Behandlung dieser Fragen natürlich die Methodik, und diese läßt sich ganz leidlich bewältigen. Die Zersetzungs-Geschwindigkeit der Viscose spielt bei der sog. Phasen-Bestimmung der Viscose²⁾, also der Feststellung, wieviel $[C_6H_{10}O_5]$ -Bausteine in der Viscose auf ein CS_2 entfallen, eine Rolle, und man kann die dabei verwendete Methode in einer etwas umgewandelten Form³⁾ zu den Untersuchungen heranziehen. Sie gestattet eine brauchbare Beurteilung auch der Zersetzungs-Geschwindigkeit der Viscose unter verschiedenen Bedingungen.

Die Ausführung der Bestimmung und die gewählte Arbeitsweise war bei vorliegender Arbeit die folgende: Zur Herbeiführung gleichmäßiger Verhältnisse wurden alle Viscose-Lösungen mit 5% Cellulose-Gehalt und 5% NaOH-Gehalt hergestellt. 25 ccm dieser auf das 10-fache mit Wasser verdünnten Viscose-Lösung werden in einem mit 2 l Wasser beschickten 4-l-Kolben eingebracht. Die Temperatur muß bei allen Untersuchungen streng gleich gehalten werden, beispielsweise auf +20°. (Jedoch ist es unter Umständen geboten, Reihen bei verschiedenen Temperaturen aufzunehmen.) In

¹⁾ O. Faust, Kunstseide, 3. Aufl., S. 21, 130, Verlag Steinkopff, Dresden 1929.

²⁾ H. Jentgen, Laboratoriumsbuch für d. Kunstseide-Industrie.

³⁾ O. Faust, loc. cit. S. 129–131.