

Über einige Derivate der Dimethyl- α -Resorcylsäure.

Von **Heinrich Meyer.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

Nach dem Verfahren von Barth und Sennhofer¹ stellte ich mir zunächst aus der Benzoesäure eine grössere Quantität der symmetrischen Dioxybenzoesäure dar. Dieselbe wurde nach den Angaben von Tiemann² mittelst Jodmethyl und Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung methylyrt und die nach dem Verseifen hieraus gewonnene Dimethyl- α -Resorcylsäure untenstehenden Versuchen unterworfen.

Der bei der Methylyrirung resultirende, bisher nicht beschriebene Ester der Dimethyl- α -Resorcylsäure krystallisirt in grossen vierseitigen Säulen mit einem Schmelzpunkt von 81° und einem Siedepunkt von 298°.

Analyse: 0·327 Grm. Substanz ergaben 0·735 Grm. Kohlensäure und 0·195 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2(COOCH_3)$	Gefunden
C	61·22	61·30
H	6·12	6·23

Die Dimethyl- α -Resorecylsäure sublimirt in schönen weissen Nadeln ohne jegliche Zersetzung.

Es ist zu bemerken, dass bei der durch einfaches Kochen am Rückflusskühler vorgenommenen Methylyrirung trotz aller angewandten Vorsichtsmassregeln, selbst bei bedeutendem Überschuss von Jodmethyl und anhaltendem langen Kochen, niemals mehr als ein Drittel der angewandten Säure in den Ester der

¹ Berl. Berichte IV, S. 631.

² Berl. Berichte XIV, S. 1999.

Dimethyl- α -Resorecylsäure übergang. Ungefähr ein zweites Drittel zeigte sich stets als Ester der Monomethyl- α -Resorecylsäure und wurde aus der ätherischen Lösung durch Kalilauge von dem Ester der Dimethyl- α -Resorecylsäure getrennt.

Analyse: 0·216 Grm. Substanz ergaben 0·471 Grm. Kohlensäure und 0·104 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_6H_3(OH)(OCH_3)(COOCH_3)$	Gefunden
C	59·34	59·46
H	5·49	5·35

Der Ester der Monomethyl- α -Resorecylsäure ist ein dickflüssiges röthliches Öl, welches bei circa 315° unter Zersetzung siedet.

Das letzte Drittel der methyilirten Substanz blieb an Kali gebunden in der ursprünglichen Lösung und wurde mittelst schwefliger Säure, welche zugleich zur Bindung des Jods diente, gefällt. Es zeigte sich, nachdem es durch Sublimation gereinigt war, als Dimethyl- α -Resorecylsäure vom Schmelzpunkt 176°.

Analyse: 0·252 Grm. Substanz ergaben 0·549 Grm. Kohlensäure und 0·125 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2COOH$	Gefunden
C	59·34	59·41
H	5·49	5·51

Durch wiederholtes Methyliren des Methylester der Monomethyl- α -Resorecylsäure ist es natürlich möglich, nahezu quantitative Ausbeute zu erhalten.

Nitrodimethyl- α -Resorecylsäure $C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)COOH$.

Zur Darstellung der Nitrodimethyl- α -Resorecylsäure wurde die reine Dimethyl- α -Resorecylsäure mit Salpetersäure behandelt und zwar folgendermassen:

1. Die ungelöste Säure wurde mit vierfach verdünnter Salpetersäure erhitzt, ohne Kochen eintreten zu lassen. Die Reaction geht glatt und allmähig vor sich und ist beendet, wenn sämtliche Substanz sich in der Salpetersäure gelöst hat.

2. Man behandelte eine Lösung der Dimethyl- α -Resorecylsäure und Eisessig mit einer durch das gleiche Volumen Wasser verdünnten Salpetersäure.

Die Ausbeute an Nitrosäure ist in beiden Fällen gleich gross.

Auf Zusatz von kaltem Wasser fällt die Nitrodimethyl- α -Resorecylsäure in gelben Nadeln grösstentheils nieder; der in Lösung bleibende Rest lässt sich mit Äther ausziehen und die mittbergehende salpetrige Säure nach dem Abdestilliren des Äthers durch Trocknen über Kalk entfernen. Dinitroproducte habe ich nicht erhalten, jedoch ist die Bildung von grösseren Mengen Oxalsäure nicht zu vermeiden.

Die Säure ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Sie krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol und Eisessig in grossen gelben Prismen. Sie schmilzt bei 225° und sublimirt in Nadeln unter theilweiser Zersetzung.

Analyse: I. 0·241 Grm. Substanz ergaben 0·418 Grm. Kohlensäure und 0·188 Grm. Wasser.

Analyse: II. Grm. Substanz gaben bei $B = 741\cdot8$ Mm., $t = 18^\circ$ $V = 28\cdot6$ CC. Stickstoff.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)COOH$	I	II
C	47·57	47·30	—
H	3·96	4·06	—
N	6·16	—	6·02

Mit Alkalien, alkalischen Erden und Metallen bildet die Säure gut krystallisirende Salze. Die Alkalisalze sind leicht, die Metallsalze schwer löslich in Wasser.

Das Kupfersalz $[C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)COO]_2Cu + 2\frac{1}{2}H_2O$ entsteht beim Behandeln der Säure mit Kupferacetat; es ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt in feinen blassen Nadeln mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser.

Analyse: 0·300 Grm. bei 140° getrocknetes Kupfersalz liefern beim Glühen unter Zusatz von Salpetersäure 0·046 Grm. Kupferoxyd.

0·160 Grm. Kupfersalz verlieren bei 140° 0·013 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Cu	12·26	12·23
H ₂ O	8·03	8·12

Das Bleisalz $[C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)COO]_2Pb$ krystallisirt aus einer mit Bleiacetat versetzten Lösung der Säure in gelben, sternförmig verwachsenen Prismen, welche ebenfalls in Wasser schwer löslich sind.

Analyse: 0·407 Grm. Bleisalz ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0·185 Grm. schwefelsaures Blei.

	Berechnet	Gefunden
Pb	31·34	31·04

Das Silbersalz $C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)COOAg$ bildet sich, wenn eine neutrale wässrige Lösung des Ammoniaksalzes der Nitrosäure mit Silbernitrat versetzt wird. Es krystallisirt in feinen büschelförmig vereinigten Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, in warmen leicht löslich sind.

Analyse: 0·355 Grm. Silbersalz gaben aus der Lösung durch Salzsäure gefällt 0·153 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	32·26	32·39

Amidodimethyl- α -Resorecylsäure $C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)COOH$.

Um zu der Amidodimethyl- α -Resorecylsäure zu gelangen, wurde das allgemein übliche Verfahren angewendet, die Nitrosäure mittelst Zinn- und Salzsäure zu reduciren und das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff auszufällen. Geschieht letzteres nicht vollständig, so erhält man nach dem Eindampfen der filtrirten Lösung das Zinnchlorürdoppelsalz der Amidodimethyl- α -Resorecylsäure in Form von grossen, silberglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln. Durch weiteres, vollständiges Ausfällen des Zinns entsteht das Chlorhydrat der Amidosäure; man filtrirt die Lösung vom abgeschiedenen Schwefelzinn, dampft nicht ganz bis zur Trockne ein und fällt aus dieser concentrirten Lösung das Chlorhydrat vermittelst concentrirter Salzsäure.

Das Chlorhydrat der Amidodimethyl- α -Resorecylsäure ist in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer, in warmen Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in Nadeln.

Analyse: I. 0·223 Grm. Substanz ergaben 0·378 Grm. Kohlensäure und 0·107 Grm. Wasser.

Analyse: II. 0·288 Grm. Substanz gaben bei $B = 743\cdot5$ Mm. und $t = 19^\circ$ $V = 16$ CC. Stickstoff.

Analyse: III. 0·241 Grm. Substanz lieferten 0·146 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)NH_2HCl$	Gefunden		
		I	II	III
C	46·27	46·21	—	—
H	5·14	5·32	—	—
N	5·99	—	6·04	—
Cl	15·15	—	—	15·20

Die freie Amidosäure lässt sich darstellen aus dem Chlorhydrat:

1. Durch Bildung des Kupfersalzes der Säure mittelst Kupferacetat. Das schwer lösliche Salz fällt aus und wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt; aus der filtrirten Lösung krystallisirt die in Wasser schwer lösliche Amidosäure nach kurzer Zeit aus.

2. Durch Übersättigen einer Lösung des Ammonsalzes der Säure mit Essigsäure und Ausschütteln der Lösung mit Äther, wobei die freie Amidosäure in den Letzteren übergeht.

Die Amidodimethyl- α -Resorecylsäure ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus Letzteren in sechsseitigen, säulenförmig übereinander verwachsenen Tafeln. Sie schmilzt bei 182° unter Zersetzung.

Analyse: I. 0·217 Grm. Substanz ergaben 0·434 Grm. Kohlensäure und 0·111 Grm. Wasser.

Analyse: II. 0·362 Grm. Substanz ergaben bei $B = 742$ Mm. $t = 21\cdot5^\circ$ $V = 23$ CC. Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)COOH$	Gefunden	
		I	II
C	54·82	54·52	—
H	5·58	5·69	—
N	7·10	—	7·16

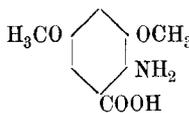
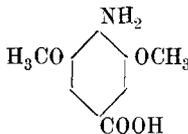
Das Kupfersalz der Amidosäure $[C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)COO]_2$ Cu + 2H₂O krystallisirt in grünen Blättchen mit zwei Molekülen Wasser, ist schwer löslich in Wasser und verliert das Krystallwasser bei 102°.

Analyse: 0·355 Grm. wasserfreies Kupfersalz lieferten beim Glühen unter Zusatz von Salpetersäure 0·060 Kupferoxyd. 0·179 Grm. Kupfersalz verlieren bei 102° 0·014 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Cu	13·8	13·3
H ₂ O	7·32	7·82

Das Silbersalz der Amidosäure entsteht, wenn das Ammoniak Salz der Säure mit Silbernitrat versetzt wird, als weisser Niederschlag, der sehr lichtempfindlich ist und sich sofort zersetzt.

Die Dimethyl- α -Resorecylsäure kann, da die Stellung ihrer Seitenketten eine symmetrische ist, nur zwei von einander verschiedene Monosubstitutionsproducte liefern, und zwar kann der eintretende Substituent zur Carboxylgruppe in der Ortho- oder in der Parastellung sich befinden. Einen Anhaltspunkt, welcher von den beiden möglichen Fällen bei der beschriebenen Nitro-, beziehungsweise Amidoverbindung vorliegt, liefert der misslungene Versuch, aus letzterer ein Dimethoxylchinolin darzustellen. Die Skraup'sche Reaction hat sich als von so allgemeiner Anwendbarkeit erwiesen, dass man wohl mit Recht annehmen kann, dass dort, wo die Bildung eines Chinolinderivates sich als unmöglich zeigt, der Grund hiefür in der Constitution der Verbindung selbst zu suchen sei. Eine Amidodimethylresorecylsäure von nachstehender Constitution kann aus diesem Grunde kein Chinolinderivat geben, da die zur Amidogruppe in der Orthostellung befindlichen Wasserstoffe substituirt sind.



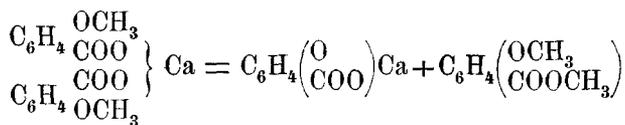
Die zweite mögliche Amidosäure könnte unter gleichzeitiger Abspaltung von CO₂ ein Dimethoxylchinolin liefern. Vor Kurzem¹ hat Goldschmiedt gezeigt, dass eine solche CO₂

¹ Monatshefte f. Chem. 8. 8, 342.

Abspaltung bei der Glycerincondensation stattfinden kann, indem er aus der der Amidodimethyl- α -Resorecylsäure isomeren Amidoveratrumsäure direct zu einem Dimethoxychinolin und nicht zu einer Dimethoxychinolinbenzcarbonsäure gelangte. Es ist also wohl anzunehmen, dass auch in diesem Falle sich ein Chinolinderivat gebildet hätte, wenn dies vermöge der relativen Stellung der Seitenketten überhaupt möglich wäre, und daraus folgt, dass der beschriebenen Nitro-, respective Amidosäure jene der beiden möglichen Formeln zukommen dürfte, in welcher der Stickstoff in der Parastellung zum Carboxyl steht.

Trockene Destillation des Kalksalzes der Dimethyl- α -Resorecylsäure.

Vor einigen Jahren haben Goldschmiedt und Herzig¹ die trockene Destillation des anissauren Kalkes ausgeführt und die hiebei entstehenden Umsetzungsproducte untersucht. Als flüchtige bei der Destillation des anissauren Kalkes entstehende Verbindungen wurden Phenol, Anisol und Anissäuremethyläther, als nichtflüchtige, Salicylsäure und α -Oxyisophtalsäure aufgefunden. Die Hauptvorgänge bei der Entstehung dieser Körper sind, ausser der durch Abspaltung von CO_2 und CH_3 hervorgerufenen Bildung von Phenol und Anisol, die Bildung des Anissäuremethyläthers aus dem anissauren Kalk nach der Formel:



die Umsetzung der Paraoxybenzoesäure in Salicylsäure und die Bildung von α -Oxyisophtalsäure durch Addition von Kohlen- säure.

Es war von Interesse zu erfahren, ob bei der Destillation des Kalksalzes einer dimethoxylirten Benzoesäure, wie die Dimethyl- α -Resorecylsäure, sich entsprechende Vorgänge abspielen werden, wie bei der Destillation des Kalksalzes einer monomethoxylirten Benzoesäure, der Anissäure.

¹ Monatshefte f. Chem. 3. S. 126.

Da ich noch im Besitze einer genügenden Menge von Dimethyl- α -Resorecylsäure war, unternahm ich es, die Destillation auszuführen, in derselben Weise wie dies von Goldschmiedt und Herzig mit dem anissauren Kalk geschehen war, durch Erhitzen des trockenen Kalksalzes der Dimethyl- α -Resorecylsäure in einer Ter-Meer'schen Retorte über freiem Feuer, bis kein Destillationsproduct mehr überging.

Bei der Untersuchung der Destillationsproducte zeigte es sich, dass der Vorgang hierbei ein wesentlich anderer war, als derjenige bei der oben erwähnten Destillation des anissauren Kalkes.

Das Destillat wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmasse als ein röthlich gefärbtes Öl zwischen 215—240° überging und ein über 290° siedender harziger Rückstand hinterblieb. Diese bei 215—240° siedende Hauptfraction wurde mit kohlensaurem Natron in wässriger Lösung behandelt, ferner die ätherische Lösung des Öles mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, hierauf mit Chlorcalcium getrocknet und analysirt. Die Analyse ergab die Formel des Dimethylresorcins.

Analyse: I 0·251 Grm. Substanz lieferten 0·631 Grm. Kohlensäure und 0·168 Grm. Wasser.

Analyse: II. 0·352 Grm. Substanz ergaben 0·8935 Grm. Kohlensäure und 0·247 Grm. Wasser.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$	I	II
C	69·41	69·32	69·22
H	7·24	7·59	7·79

Durch Behandlung mit kohlensaurem Natron wurde eine Spur einer Säure abgetrennt, welche aber in Folge allzu geringer Menge nicht analysirt werden konnte. Dieselbe gibt mit Natron eine hellviolette Färbung. In Kalilauge geht ein Theil des Destillates über; es ist dies jedoch, wie Analyse II und seine Eigenschaften zeigen, nichts anderes als Dimethylresorcin, welches in Wasser nicht unerheblich löslich ist. Dieser Theil wurde nach der Trennung von der Kalilauge mit Wasserdämpfen destillirt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium analysirt. Siehe Analyse II.

Der in der Ter-Meer'schen Retorte hinterbliebene Rückstand wurde mit Wasser übergossen und mit Schwefelsäure angesäuert, wobei eine lebhafte Kohlensäureentwicklung stattfand. Nachdem die saure Lösung filtrirt und mit Äther ausgeschüttelt war, erhielt ich aus der ätherischen Lösung eine Säure, welche in Wasser leicht löslich ist, mit Eisenchlorid eine violette Reaction gibt, ähnlich derjenigen der Salicylsäure. Behufs Reinigung wurde die Säure zu wiederholten Malen mit essigsauerm Blei in einzelnen Fractionen als gelber Niederschlag gefällt, das entstandene Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösungen der einzelnen Fractionen für sich im Kohlensäurestrom eingedampft. Es gelang mir jedoch nicht die Säure rein zu erhalten, da sie sich beim Umkrystallisiren sowohl in Wasser als in Essigäther und Alkohol fortwährend mehr und mehr verschmiert. Von einem Theile konnte der Schmelzpunkt der Säure als auf circa 222° stehend constatirt werden.

Die Eigenschaft der Säure, mit Eisenchlorid zu reagiren, weist darauf hin, dass in ihr eine Hydroxylgruppe zu einer Carboxylgruppe sich in der Orthostellung befindet, woraus mit Sicherheit hervorgeht, dass mindestens Ein Methoxyl bei der Reaction verseift worden ist. Da nun in der α -Resorecylsäure kein Hydroxyl dem Carboxyl benachbart ist, so ist ferner zu schliessen, dass entweder eine Umlagerung letzterer stattgefunden, oder Addition von Kohlensäure in der geforderten Stellung eingetreten ist. Beides sind Vorgänge, die bei der genannten Reaction durch zahlreiche Analogien gleich wahrscheinlich gemacht werden. Die Hauptmasse des Rückstandes der Destillation bestand aber nicht aus obiger Säure, sondern neben kohlensaurem Kalk aus einer in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich und in kohlensaurem Natron oder Kali leicht löslichen stark fluorescirenden harzartigen Substanz, welche aus der alkalischen Lösung immer wieder durch Säuren in braunen Flocken ausgeschieden wurde. Barth und Weidel¹ haben vor längerer Zeit durch Einwirkung von Salzsäure auf Resorcin zwei dichroistische Harze erhalten, welche dieselben Eigenschaften zeigten und Böttinger² erwähnt einen

¹ Berl. Ber. X. S. 1464.

² Berl. Ber. IX. S. 182.

rothbraunen Körper, den er durch Behandlung von Kohlensäure und Natrium mit Resorcin erhalten und welcher in alkalischer Lösung grüne Fluorescenz zeigt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der erwähnte Rückstand ein analoges ätherartiges Resorcin-derivat ist.

Bei der oben beschriebenen Destillation ist somit, abgesehen von dem Hauptvorgang, der Bildung des Dimethylresorcins, wohl eine stattgehabte Verseifung von Methoxylgruppen zu verzeichnen, jedoch weder die Bildung des dem Anissäuremethyläther entsprechenden Methyläthers der Dimethoxybenzoesäure, noch des dem Phenol entsprechenden Resorcins.
