

Zur Kenntniss des Nitrovanillins

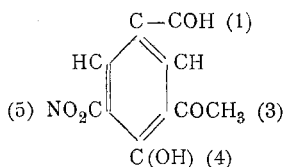
von

Walther Vogl.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. März 1899.)

In der Absicht, chinolin- und indolartig constituirte neue Derivate darzustellen, habe ich versucht, das Vanillin zu nitriren, konnte aber dabei zu einer Verbindung, welche die NO_2 -Gruppe zum Aldehydrest in der Orthostellung enthalten und zur Bildung eines der eben genannten Producte hätte dienen können, nicht gelangen. Jedoch erhielt ich bei dieser Gelegenheit in fast quantitativer Ausbeute ein Mononitrovanillin, in welchem, wie ich gefunden habe, die NO_2 -Gruppe in der Orthostellung zur OH-Gruppe sich befindet, und welches demnach nach der Formel



constituirt und als

3-Metoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaldehyd (β -Nitrovanillin)

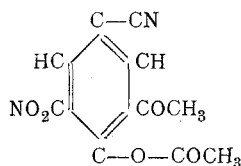
zu bezeichnen ist.

Die angegebene Constitution wird durch folgende That-
sachen erwiesen:

Erstens liefert das Nitrovanillin bei Behandlung mit Hydroxylaminchlorhydrat in glatter Weise ein Oxym, wodurch die Aldehydnatur des Körpers festgestellt erscheint;

zweitens erzeugt das Oxym bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung einen nach der Formel

W. Vogl,



zusammengesetzten Körper, dem die Bezeichnung

3-Methoxy-4-Acetoxy-5-Nitrobenzonitril

zukommt und welcher bei Einwirkung von wässrigen Alkalien unter Abspaltung von Ammoniak und Essigsäure in

3-Methoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzoësäure (β -Nitrovanillinsäure)

übergeführt wird;

drittens lässt sich die Nitrovanillinsäure mit grösster Leichtigkeit amidiren und liefert eine gut charakterisirte Substanz, die bei Einwirkung von Kaliumnitrit ein Diazoprodukt bildet;

viertens endlich gibt das Diazoprodukt bei der hydrolytischen Spaltung eine Substanz, die sich als

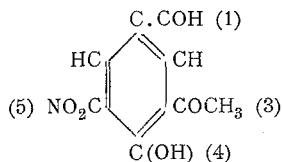
Gallus-3-Methyläthersäure

erwies, zumal dieselbe bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure unter Abspaltung von Jodmethyl Gallussäure entstehen liess.

Durch die Bildung der Gallussäure ist selbstverständlich mit Rücksicht auf die sicher ermittelte Constitution des Vanillins die Stellung der NO_2 -Gruppe in meinem Nitrovanillin und in den daraus hergestellten Derivaten vollkommen sichergestellt.

Ich will nun in den folgenden Blättern über die Darstellung und Eigenschaften der einzelnen Producte Näheres mittheilen.

3-Methoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaldehyd (β -Nitrovanillin)



Man erhält diese Verbindung in einer Ausbeute von circa 95%, wenn man nach dem folgenden Verfahren operirt.

10 g Vanillin werden in die zur Lösung nothwendige Menge trockenen Äthers eingebracht. In diese Lösung werden unter Abkühlung (circa $+10^{\circ}$) tropfenweise 12 cm^3 concentrirter Salpetersäure einfließen gelassen, welche vorher mit salpetriger Säure völlig gesättigt wurde. Schon während des Eintragens scheidet sich ein fein krystallinischer, gelb gefärbter Körper aus, der sich rasch vermehrt und nach zwölfstündigem Stehen so reichlich ausgefallen ist, dass das Ganze eine dickliche Masse bildet. Nach dieser Zeit wird die Ausscheidung auf ein Saugfilter gebracht, zunächst mit wenig Äther, dann mit kaltem Wasser, in welchem das Product nahezu unlöslich ist, solange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser neutrale Reaction zeigt. Die ätherischen Filtrate liefern nach dem Waschen mit Wasser und dem Abdestilliren noch eine geringe Menge des Nitrokörpers.

Das Rohproduct kann durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig rein und von constantem Schmelzpunkt erhalten werden. Der völlig gereinigte 3-Metoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaldehyd stellt eine licht citronengelb gefärbte, aus feinen Krystallkörnern bestehende Masse dar, welche in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist, etwas leichter von siedendem Alkohol und Äther aufgenommen, leicht aber von Eisessig in der Hitze gelöst wird. Verdünnte wässerige oder kohlen saure Alkalien bringen die Substanz mit intensiv gelbrother Farbe in Lösung. Das Nitrovanillin, sowie alle seine von mir dargestellten Derivate sind geruchlos.

Der Schmelzpunkt liegt bei 172° C. (uncorr.). Für die Analyse habe ich die Substanz bei 100° getrocknet und dabei Zahlen erhalten, welche mit den aus der Formel $\text{C}_8\text{H}_7(\text{NO}_2)\text{O}_3$ berechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

- I. 0.2543 g Substanz gaben 0.4545 g CO_2 und 0.0790 g H_2O .
 II. 0.2070 g Substanz gaben 13 cm^3 Stickstoff bei 13° C. und 743.5 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	48.74	—	48.73
H	3.45	—	3.55
N	—	7.25	7.11

Die nach der Zeisel'schen Methode vorgenommene Methoxybestimmung ergab 16.6% OCH_3 , während die Theorie 15.73% erfordert.

Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Vanillin haben A. E. Menke und W. B. Benteley¹ neben einer gegen 300° schmelzenden Substanz Dinitroguajakol ein Product erhalten, welches sie als Nitrovanillin oder als ein Additionsproduct desselben mit Dinitroguajakol bezeichnen, und welches nach ihren Angaben bei $178-179^\circ$ schmilzt. Mit diesem Körper könnte möglicherweise mein Nitrovanillin, welches den Schmelzpunkt von 172° besitzt, identisch sein. Jedesfalls erfolgt die Bildung des Nitrovanillins nach dem von mir beschriebenen Verfahren in glatterer und quantitativ günstigerer Weise als nach dem von den genannten Autoren eingehaltenen.

Die gegebene Formel des Nitrovanillins habe ich durch die Untersuchung des Kalisalzes und des Acetylproductes verificirt.

Kalisalz. Durch Zugabe einer titrirten alkoholischen Kalilösung zu der Lösung des Nitrovanillins in heissem Alkohol nimmt die letztere eine intensiv gelbrothe Farbe an und scheidet beim Abkühlen eine reichliche Menge des in schönen glänzenden Blättchen krystallisirenden Kalisalzes aus, welche die Farbe des Kaliumbichromats besitzen. Durch Absaugen und Waschen mit kaltem Alkohol konnte das Salz leicht gereinigt werden. Es ist in Wasser, ohne Zersetzung zu erleiden, mit rothgelber Farbe löslich. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab einen Kaligehalt, der mit dem aus der Formel $\text{C}_8\text{H}_6\text{K}(\text{NO}_2)_2\text{O}_3$ berechneten übereinstimmt.

In 100 Theilen:

	Berechnet
K 16.77	16.59

Acetylproduct. Schon nach kurzem Erhitzen des Nitrovanillins mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid tritt Lösung ein. Nach dreistündigem Kochen habe ich den Über-

¹ Chem. Centralblatt, 1898, I, S. 1054.

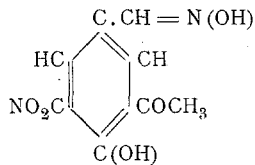
schuss des Anhydrids im Vacuum abdestillirt und einen Rückstand erhalten, der, Anfangs syrupös, bald krystallinisch erstarrte und nach Entfernung der Mutterlauge aus Essigäther umkrystallisirt wurde. Die Lösung des Körpers in Essigäther scheidet beim Abdunsten im Vacuum über Öl matte, lichtgelb gefärbte Krystalle aus, die den Schmelzpunkt von 88° C. (uncorr.) besitzen. Auch in Eisessig ist die Verbindung leicht löslich. Das Acetylproduct ist ziemlich zersetzlich und wird schon bei längerem Erwärmen mit Alkohol unter Abspaltung von Essigsäure in Nitrovanillin rückverwandelt. Die Verbrennung ergab Werthe, welche jedenfalls beweisend dafür sind, dass ein Acetylrest eingetreten und die Verbindung nach der Formel $C_8H_6(OC_2H_3O)(NO_2)_2O_2$ zusammengesetzt ist.

0·2789 g Substanz gaben 0·5091 g CO_2 und 0·0903 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Berechnet
C	50·21
H	3·77

3-Metoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaloxim.



Versetzt man die wässrige Lösung des Kalisalzes des Nitrovanillins mit der der Gleichung



entsprechenden Menge von salzsaurem Hydroxylamin, welches in wenig Wasser gelöst ist, so sondert sich schon in der Kälte eine aus verfilzten Nadeln bestehende Masse so reichlich ab, dass das Ganze breiartig erstarrt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird die Ausscheidung zunächst auf dem Saugfilter mit kaltem Wasser gewaschen und hierauf zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Dadurch erhält man das Oxim in Form eines lockeren Haufwerkes feiner

glänzender Nadeln, welche die Farbe des Schwefelarsens zeigen. Die Verbindung ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich und wird auch von heissem Wasser nur in sehr geringer Menge aufgenommen. In Äther und Alkohol dagegen ist das Oxim leicht löslich. Der Schmelzpunkt desselben liegt zwischen 200 bis 201° C. (uncorr.). Beim Schmelzen findet Zersetzung nicht statt. Die Analysen, welche ich mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommen habe, zeigen, dass dieselbe nach der Formel $C_8H_8(NO_2)NO_3$ constituirt ist.

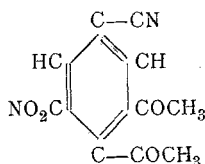
- I. 0·2601 g Substanz gaben 0·4288 g CO_2 und 0·0819 g H_2O .
 II. 0·2524 g Substanz gaben 28·4 cm^3 Stickstoff bei 15° C. und 759·1 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	44·96	—	45·28
H	3·50	—	3·77
N	—	13·16	13·21

Wie schon Eingangs bemerkt, lässt sich das beschriebene Oxim durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid mit grösster Leichtigkeit in

3-Metoxy-4-Acetoxy-5-Nitrobenzonitril



überführen. Diese Umwandlung wird durch dreistündiges Kochen des Oxims mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid bewerkstelligt. Nach dieser Zeit wird das Anhydrid im Vacuum abdestillirt. Der syrupöse Destillationsrückstand erstarrt sehr bald krystallinisch und wird zur Reinigung in trockenem Äther gelöst. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit trockener Thierkohle entfärbt sich die Flüssigkeit fast vollständig und hinterlässt nach dem Abdunsten eine hellgelb gefärbte, krystallisirte Substanz, die nach Entfernung der Mutterlauge aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Aus der

alkoholischen Lösung scheidet sich beim Verdunsten eine nahezu weisse, krystallinische Masse aus, die, in grösserer Menge betrachtet, einen schwach gelblichen Stich zeigt. Dieselbe besteht unter dem Mikroskop aus schwach glänzenden, tafelförmigen Krystallen, die dem monoklinen System angehören dürften. Das Nitril ist in Äther, Essigäther und Eisessig leicht löslich, schwieriger wird es von Benzol aufgenommen. Der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisirten Verbindung liegt bei 102° C. (uncorr.). Die Analysen der im Vacuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Verbindung ergaben Werthe, aus welchen die Formel $C_{10}H_8N_2O_5$ berechnet werden konnte.

I. 0.2754 g Substanz gaben 0.5129 g CO_2 und 0.0868 g H_2O .

II. 0.2070 g Substanz gaben 21.5 cm^3 Stickstoff bei 15.5° C. und 757.1 mm Barometerstand.

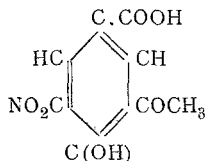
In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	50.79	—	50.85
H	3.50	—	3.39
N	—	12.08	11.86

Die Methoxybestimmung ergab Zahlen, welche die gegebene Formel bestätigen.

	Gefunden	Berechnet
OCH_3	13.87	13.14

3-Methoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzoësäure (β -Nitrovanillinsäure).



Beim Erhitzen des Nitrils mit concentrirter wässriger Kalilauge tritt allmählig Lösung des Körpers ein, und findet eine lebhaftere Ammoniakentwicklung statt. Nach dreistündigem Kochen ist die letztere vollständig beendet, und man kann nun durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure aus der purpurroth gefärbten Lösung die Nitrovanillinsäure fast quantitativ

ausfällen. Dabei scheidet sich dieselbe in Form undeutlich krystallisirter, gelb gefärbter Flocken aus, die nach dem Absaugen und Waschen zunächst durch Behandeln der siedend heissen, wässerigen Lösung mit Thierkohle und dann durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt wurden. Man erhält auf diese Weise die Verbindung in Form von kleinen Krystallblättchen, die meist rosettenartig angeordnet sind und eine lebhaft citronengelbe Farbe besitzen. Sie sind selbst in heissem Wasser schwer, leicht dagegen in Alkohol löslich. Der Schmelzpunkt der Säure wurde zu 209—210° C. (uncorr.) bestimmt. Beim Schmelzen tritt weder Zersetzung, noch Gasentwicklung ein.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben Werthe, welche mit den für die Nitrovanillinsäure $C_8H_7(NO_2)O_4$ geltenden vollständig übereinstimmen.

- I. 0·2690 g Substanz gaben 0·4429 g CO_2 und 0·0808 g H_2O .
 II. 0·3114 g Substanz gaben 18·8 cm^3 Stickstoff bei 14° C. und 754·1 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	44·90	—	45·07
H	3·34	—	3·29
N	—	7·04	6·57

F. Tiemann¹ und Matsmoto beschreiben in ihrer Abhandlung über die Abkömmlinge der Dimethylprotocatechusäure und der Vanillinsäure eine Nitroacetvanillinsäure, welche sie aus der Acetvanillinsäure durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure erhalten haben, und welche beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien und darauffolgender Behandlung mit Schwefelsäure eine Nitrovanillinsäure liefert. Mit der von Tiemann beschriebenen Säure scheint mein Nitroproduct aller Wahrscheinlichkeit nach nicht identisch zu sein; denn Tiemann's Säure scheidet sich aus der wässerigen Lösung zunächst in Form von Öltröpfchen ab, die erst allmähig erstarren, während meine Säure aus der heissen wässerigen Lösung

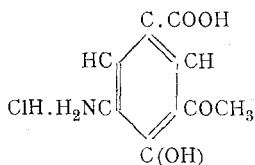
¹ Berl. Ber., IX, S. 944.

direct in Krystalblättchen zur Abscheidung gelangt. Weiters bildet die Nitrovanillinsäure Tiemann's in reinem Zustande weisse glänzende Nadeln, welche sich bei 210° zu zersetzen beginnen, ohne jedoch bei dieser Temperatur zu schmelzen. Die von mir gewonnene Nitrovanillinsäure aber konnte ich immer nur in Form von citronengelb gefärbten Blättchen erhalten, die bei 210° sich ohne die geringste Zersetzung verflüssigten. Demnach dürfte meine Säure als ein Isomeres der Nitrovanillinsäure Tiemann's zu betrachten sein.

Versuche, die ich anstellen wollte, die Vanillinsäure direct zu nitriren, scheiterten an dem Umstande, dass, wie schon Tiemann¹ hervorhebt, die Oxydation des Vanillins zu Vanillinsäure nur in sehr unvollkommener Weise vor sich geht. Ich trachtete, durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd, verdünnter Salpetersäure etc. auf Vanillin zur Vanillinsäure zu gelangen, musste jedoch meine Absicht wegen der Unmöglichkeit, grössere Mengen von Vanillinsäure zu erhalten, aufgeben.

Meine β -Nitrovanillinsäure lässt sich mit der grössten Leichtigkeit durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure in das Chlorhydrat der

3-Methoxy-4-Oxy-5-Amidobenzoësäure (β -Amidovanillinsäure)



verwandeln.

Übergiesst man das Gemisch von Nitrovanillinsäure (1 Molekül) und Zinn (3 Sn) mit concentrirter Salzsäure, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction ein. Sowie aber die Flüssigkeit nahezu zum Sieden erhitzt wird, erfolgt lebhaftere Einwirkung, und sobald alles Zinn gelöst ist, hat man eine gelblichbraun gefärbte Lösung, die beim Abkühlen reichliche Mengen einer blätterig krystallinischen Zinndoppelverbindung abscheidet. Sowie Vermehrung derselben nicht mehr

¹ Berl. Ber., VIII, S. 1123.

eintritt, wird dieselbe durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt. Die wässrige Lösung des Zinndoppelsalzes zersetzte ich nun mit Schwefelwasserstoff und dampfte das vom Schwefelzinn ablaufende, fast farblose Filtrat im Vacuum zur Krystallisation ein. Beim Stehenlassen der concentrirten Lösung scheidet sich das Chlorhydrat der Amidovanillinsäure in Form von völlig weissen, glänzenden Krystallschuppen aus, die in Alkohol und Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht löslich sind. Eine geringere Menge der Substanz lässt sich aus den vom Zinndoppelsalze getrennten Laugen gewinnen. Zu diesem Behufe werden dieselben im Vacuum eingedampft, um die Salzsäure zu vertreiben, worauf die wässrige Lösung des Rückstandes in der oben beschriebenen Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Das so aus den Laugen erhaltene Product ist minder rein, kann aber durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther in reinere Formen überführt werden.

Die wiederholt aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirte Verbindung verfärbt sich beim Erhitzen im Capillarrohre bei circa 200°, wird bei weiterem Erhitzen dunkel und schmilzt selbst bei 250° nicht.

Die Analysen der über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergaben Zahlen, die zur Formel $C_8H_7(NH_2)O_4 + HCl$ führen.

- I. 0·2339 g Substanz gaben 0·3770 g CO_2 und 0·0905 g H_2O .
 II. 0·2913 g Substanz gaben 0·1930 g AgCl.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet.
C	43·96	—	43·74
H	4·30	—	4·56
Cl	—	16·39	16·17

Zur näheren Charakterisirung des beschriebenen Amido-productes habe ich versucht, eine Acetylverbindung darzustellen. Thatsächlich findet bei mehrstündigem Erhitzen des vorher getrockneten Chlorhydrates mit dem fünffachen Überschusse von Essigsäureanhydrid Lösung der Substanz statt, wobei auch etwas Acetylchlorid entweicht. Nach dem Abdestilliren des

überschüssigen Anhydrids im Vacuum hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der in Essigäther, Xylol, Benzol nahezu unlöslich ist, jedoch von Eisessig und Alkohol aufgenommen wird.

Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich kleine, farblose Kryställchen aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt von 215° C. (uncorr.) zeigten. Dass die Substanz nach der Formel $C_8H_6(OC_2H_3O)(NH.COCH_3)_3$ zusammengesetzt ist, beweist die Analyse, die ich mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommen habe.

0·2588 g Substanz gaben 0·5087 g CO_2 und 0·1085 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Berechnet
C	53·93
H	4·87

Die nach der Methode von Wenzel ausgeführte Acetylbestimmung ergab ein minder gut übereinstimmendes Resultat. Ich erhielt 38% $CO.CH_3$ gegen 32·2% der Theorie. Immerhin gibt aber diese Bestimmung doch eine Bestätigung dafür, dass hier eine Diacetylverbindung der Amidovanillinsäure vorliegt.

Chloroplatinat. Die Amidovanillinsäure liefert gleich anderen Amidosäuren mit Platinchlorid eine gut krystallisirende Doppelverbindung. Vermischt man die siedend heisse Lösung der Amidovanillinsäure in mässig verdünnter Salzsäure mit heisser Platinchloridlösung, so scheiden sich beim Abkühlen schön goldgelb gefärbte Nadeln aus, die nach dem Erkalten von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit wenig concentrirter Salzsäure gewaschen wurden. Die letzten Spuren der anhaftenden Salzsäure konnten durch Aufbringen der krystallisirten Masse auf eine poröse Platte entfernt werden. Die Platin- und Chlorbestimmung, die ich mit der über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Verbindung vorgenommen habe, erwies, dass dieselbe nach der Formel $(C_8H_7(NH_2)O_4 + HCl)_2 + PtCl_4$ zusammengesetzt ist.

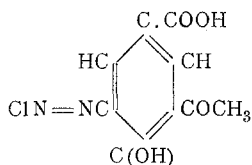
I. 0·2910 g Substanz gaben 0·3164 g AgCl.

II. 0·2818 g Substanz gaben 0·0685 g Platin.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
Cl.....	—	—	27·48
Pt.....	—	24·31	25·03

3-Metoxy-4-Oxy-Benzoësäure-5-Diazochlorid.



Diese äusserst zersetzliche Verbindung erhält man bei Einhaltung folgender Vorschrift.

Je 5 g des früher beschriebenen Amidovanillinsäurechlorhydrates werden in circa 50 cm^3 verdünnter Salzsäure (1:3) gelöst, die Lösung wird, nachdem sie auf 0° abgekühlt ist, tropfenweise mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 1·6 g Natriumnitrit versetzt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit dunkel gelbroth, ohne dass eine Gasentwicklung zu beobachten wäre, vorausgesetzt, dass die Temperatur der Lösung während des Eintragens niemals über 0° gestiegen ist. Sobald die Hauptmenge des Nitrits eingetragen ist, beginnt schon die Ausscheidung von feinen, biegsamen Krystallnadeln, die sich so rasch vermehren, dass die ganze Masse schliesslich breiig erstarrt. Nach ein- bis zweistündigem Stehen wird nun das auskrystallisirte Product von der dunklen Mutterlauge durch Absaugen getrennt. Die Hauptmenge des erhaltenen Körpers habe ich, wie ich später beschreiben werde, sofort der Hydrolyse unterworfen, einen Theil jedoch versuchte ich zu reinigen, um eine Analyse vornehmen zu können. Nach einigen Versuchen hat sich gezeigt, dass die Verbindung durch Umkrystallisiren aus kalter concentrirter Salzsäure sich reinigen lässt. Bei längerem Schütteln löst sich das Rohproduct in der Säure auf, und die filtrirte Lösung sondert beim Stehen über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum kleine, schwach glänzende Krystalle aus, die von der Mutterlauge durch Aufstreichen auf eine Thonplatte getrennt werden können. Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer löslich und zersetzt sich schon bei

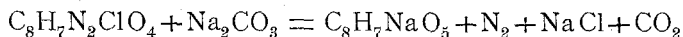
gelindem Erhitzen; dabei stellt sich Gasentwicklung ein und scheiden sich harzige Flocken aus. Die leichte Zersetzlichkeit der Verbindung ist auch offenbar Ursache, dass die Stickstoffbestimmung, die ich vorgenommen habe, keine scharfen Zahlen lieferte. Doch beweist dieselbe, dass hier der nach der Formel $C_8H_7N_2ClO_4$ zusammengesetzte Diazokörper vorliegt.

0·2382 g Substanz gaben 27·8 cm^3 Stickstoff bei 12·5° C. und 754·8 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

N	13·73	<u>Berechnet</u>
		12·15

Das Diazoprodukt habe ich benützt, um die Stellung der NO_2 -Gruppe in meinem Nitrovanillin und dessen Derivaten festzustellen, und habe dasselbe zu diesem Zwecke der hydrolytischen Spaltung unterworfen. Die Umsetzung in die entsprechende Oxysäure verläuft in den meisten Fällen nicht sehr glatt; so wird beispielsweise das Diazoprodukt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zum grössten Theile verharzt, und man kann aus dem Reactionsproducte die geringen Mengen der Oxysäure kaum in reine Formen bringen. Nach einigen Versuchen habe ich gefunden, dass sich die Hydrolyse in verhältnissmässig glatter Weise abspielt, wenn man nur kleine Mengen der Diazoverbindung in Arbeit nimmt und dieselben mit Wasser behandelt, dem man die der Gleichung



entsprechende Menge kohlen-sauren Natrons zugesetzt hat.

Am zweckmässigsten werden demnach je 5 g des Diazoproductes in 200 g Wasser vertheilt hierauf mit 2·3 g Natriumcarbonat welches in wenig Wasser gelöst ist, versetzt und rasch aufgeköcht. Dabei tritt lebhaftes Aufschäumen ein, die Flüssigkeit färbt sich braun und zeigt schliesslich fast neutrale Reaction. Bei Verwendung grösserer Quantitäten des Diazoproductes ist es nicht zu vermeiden, dass eine namhafte Menge der Substanz verharzt wird. Nach beendeter Hydrolyse lässt man die Flüssigkeit erkalten, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt wiederholt mit

Äther aus. Die ätherischen Extracte hinterlassen nach dem Abdestilliren eine krystallinische Masse von bräunlichgelber Farbe, die ausser geringen Mengen humöser Producte zwei krystallisirbare Säuren enthält, die auf folgende Weise getrennt werden konnten:

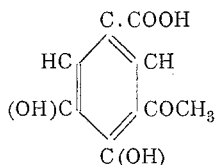
Zunächst wurde die wässerige Lösung der dunkel gefärbten Rohkrystallisation mit sehr geringen Mengen Bleizucker versetzt, wodurch ein braun gefärbter Niederschlag ausfiel; sowie sich der letztere lichter zu färben begann, wurde der Zusatz von Bleizucker unterbrochen. Das von dieser Ausscheidung ablaufende Filtrat besass nun eine sehr helle Farbe und wurde durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, fast ganz farblose Lösung wurde hierauf im Vacuum soweit abdestillirt, dass beim Erkalten die Substanz krystallinisch ausgeschieden wurde. Die von den letzten Mutterlaugen durch Absaugen getrennte Krystallmasse wurde schliesslich in der zur Lösung nöthigen Menge Wassers aufgenommen und solange mit einer concentrirten Bleizuckerlösung versetzt, als sich noch Niederschlag bildete. (Derselbe ist von nahezu rein weisser Farbe.)

Der Bleiniederschlag (*A*) wurde durch Filtriren und Waschen von der Lösung (*B*) getrennt. Die Ausscheidung *A* habe ich in einer grösseren Quantität heissen Wassers vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die farblose, vom Schwefelblei ablaufende, sauer reagirende Flüssigkeit destillirte ich im Vacuum bis zur Trockene ab und erhielt einen krystallinischen, schwach gelblichweiss gefärbten Rückstand, der zunächst in Alkohol aufgelöst wurde. Beim Abdunsten dieser Lösung bildeten sich Krystallkrusten, die endlich nach Entfernung der Mutterlauge in siedendem Xylol aufgenommen wurden. Die vom Ungelöstgebliebenen filtrirte Lösung schied beim Abkühlen kleine, matt glänzende Krystallnadeln ab, die eine schwach gelblichweisse Farbe besaßen. Dieselben sind in siedendem Wasser leicht löslich und werden auch von Alkohol und Essigäther aufgenommen. Die wässerige Lösung gibt auf Zusatz einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung eine intensiv bläulichschwarze Färbung, die auf Zusatz von Natriumcarbonatlösung zuerst violett, dann bläulichroth wird. Diese

Reactionen sind sehr ähnlich jenen, welche von Gallussäure hervorgerufen werden. In prägnanter Weise jedoch unterscheidet sich die Verbindung von Gallussäure dadurch, dass sie mit Barytwasser keine Farbreaction zeigt.

Der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisirten Substanz liegt zwischen 199—200° C. (uncorr.). Die Analyse, für welche ich das Product bei 100° getrocknet habe, vor Allem die Methoxylbestimmung, ergaben Zahlen, die unzweifelhaft beweisen, dass dasselbe als

Gallus-3-Methyläthersäure



zu betrachten ist.

- I. 0·2456 g Substanz gaben 0·4707 g CO₂ und 0·1050 g H₂O.
 II. 0·2238 g Substanz gaben 0·2984 g AgJ.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	52·27	—	52·17
H	4·75	—	4·35
OCH ₃	—	17·59	16·85

Die angegebene Formel findet dadurch Bestätigung, dass meine Säure bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure bei 127° Jodmethyl abspaltet und quantitativ Gallussäure bildet, welche nach beendeter Einwirkung aus der viel freies Jod enthaltenden Lösung dadurch gewonnen werden kann, dass man zunächst die Lösung zum allergrössten Theile im Ölbad abdestillirt, den Rückstand mit wässriger schwefeliger Säure bis zur Entfärbung schüttelt und hierauf mit Äther wiederholt extrahirt. Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten eine reichliche Menge eines in feinen Nadeln krystallisirenden Productes, welches nach dem Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle in Form von farblosen, feinen,

glänzenden Nadeln erhalten wird, die bei 230° C. unter Zersetzung schmelzen. (Der Schmelzpunkt der Gallussäure ist zu $222-240^{\circ}$ unter Zersetzung angegeben.)

Schon dieser Schmelzpunkt, vor Allem aber der Umstand, dass meine Säure, mit einer verdünnten Eisenchloridlösung versetzt, eine blauschwarze Farbenreaction gibt, sowie die schmutzig blaugrüne Färbung, die durch Zusatz von verdünntem Barytwasser eintritt, beweisen die Identität mit Gallussäure, so dass ich die Ausführung einer Analyse nicht für nöthig hielt.

Durch die Bildung der Gallussäure aus dem Diazoproduct, welches ich in letzter Linie aus dem Nitrovanillin erhalten habe, ist die Stellung der NO_2 -Gruppe in letzterem sowohl, wie in der Nitrovanillinsäure zweifellos festgestellt.

Die mit (B) bezeichnete Flüssigkeit enthielt Vanillinsäure, welche als zweites Product bei der Behandlung des Diazoproductes mit Wasser entstand. Dieselbe kann sehr leicht in reinem Zustande gewonnen werden, wenn man nach Entfernung des Bleies durch Fällen mit Schwefelwasserstoff das Filtrat im Vacuum abdestillirt und den fast rein weissen Rückstand aus Alkohol und hierauf aus Xylol zweimal umkrystallisirt.

Der Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz lag bei 206° C. (uncorr.). Tiemann gibt den Schmelzpunkt der Säure zu 207° an.

Die Säure gab mit Eisenchlorid keine Farbreaction und lieferte, nach dem Trocknen bei 100° der Analyse unterworfen, Zahlen, welche mit den für die Formel $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ berechneten übereinstimmen.

- I. 0.2079 g Substanz gaben 0.4303 g CO_2 und 0.0893 g H_2O .
 II. 0.2297 g Substanz gaben 0.3189 g AgJ.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	56.45	—	57.14
H	4.77	—	4.76
OCH_3	—	18.31	18.45

Endlich habe ich noch die jodwasserstoffhaltige Flüssigkeit nach der Methoxybestimmung abdestillirt und nach

Behandlung mit schwefliger Säure mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt nach dem Verdunsten ein krystallinisches Product, welches die Eisenreaction der Protocatechusäure und auch den Schmelzpunkt von 197° (unter Gasentwicklung) besitzt.

Das Auftreten der Vanillinsäure unter den Zersetzungsproducten der Diazoverbindung erscheint auffallend und könnte wohl nur auf die Art erklärt werden, dass beim Kochen der Lösung des Diazokörpers mit Natriumcarbonat in untergeordneter Menge der $N=N$ -Rest durch die $COOH$ -Gruppe ersetzt wurde und dadurch eine Dicarbonsäure entsteht, welche unter Abspaltung von Kohlensäure schliesslich in Vanillinsäure übergeht.

Die Menge der Vanillinsäure, die bei dieser Reaction gebildet wird, ist gering, während die früher beschriebene Gallus-3-Methyläthersäure in überwiegender Quantität entsteht.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass ich eine Reihe von Versuchen angestellt habe, um das Nitrovanillin in das entsprechende Amidoprodukt überzuführen. Diese Versuche haben jedoch wegen der Zersetzlichkeit der entstehenden Producte vorläufig zu keinem abschliessenden Resultate geführt.

Behandelt man das Nitrovanillin mit Zinn und Salzsäure, so tritt beim Erwärmen eine lebhaftere Reaction ein; doch gelingt es nicht, das Amidoprodukt in grösserer Menge aus der Flüssigkeit zu isoliren, da schon während der Reduction der grösste Theil der Substanz verharzt. Eine geringe Menge allerdings konnte durch Abdestilliren der entzintten Lösung im Vacuum als eine luftempfindliche Substanz erhalten werden, welche zur Reinigung in wenig Wasser gelöst und durch gasförmige Salzsäure gefällt wurde. Da jedoch eine vollständige Reinigung auf diese Weise nicht erzielt werden konnte, so waren auch die Zahlen, die bei der Analyse erhalten wurden, nicht sehr befriedigend; doch bewiesen sie, dass thatsächlich die Bildung eines Amidovanillins stattgefunden hatte.

Die Chlor- und Methoxylbestimmung ergaben:

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
Cl	16·30	—	17·24
OCH ₃	—	16·28	15·27

Bei Behandlung des Nitrovanillins mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung trat ebenfalls Reduction ein. Die Flüssigkeit färbte sich intensiv rothgelb und schied nach dem Abdestilliren und Abdunsten im Vacuum hellgelb gefärbte Krystalle der Zinndoppelverbindung ab. Dieselben sind ausserordentlich zersetzlich. Löst man sie in mässig warmem Wasser auf, so scheidet sich beim Abkühlen eine gallertige, dunkel roth gefärbte Masse ab, die nun weder in Wasser, noch in verdünnten Säuren mehr löslich ist. Wegen dieser leichten Zersetzlichkeit habe ich eine weitere Verfolgung der angegebenen Reaction aufgegeben.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hugo Weidel, der mich bei vorliegender Arbeit auf das Liebenswürdige mit Rath und That unterstützte, meinen aufrichtigsten Dank abzustatten.
