

Über Alkylwanderung bei der Destillation von Äthersäuren

von

J. Pollak und H. Feldscharek.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. November 1907.)

Vor einiger Zeit konstatierten J. Pollak und J. Goldstein,¹ daß bei der Destillation der Nitrotrimethylpyrogallocarbonsäure kein Nitropyrogalloltrimethyläther, sondern neben anderen Zersetzungsprodukten der Methylester der Säure entsteht.

Es handelte sich nun darum, durch das Studium ähnlich konstituierter Äthersäuren festzustellen, ob diese durch den Austritt eines Alkyls aus einem zweiten Molekül bewirkte Esterifikation an die Anwesenheit, beziehungsweise Stellung der Nitrogruppe gebunden ist, oder, falls sie sich als hievon unabhängig erweisen sollte, inwieweit sie von der Zahl und Stellung der Methoxygruppen im Molekül beeinflußt wird.

Die hierauf bezüglichen Versuche ergaben, daß die Anwesenheit der Nitrogruppen den Prozeß der Zersetzung der betreffenden Säure begünstigt und gleichzeitig die Esterbildung beschleunigt, daß aber diese Esterifikation auch bei der Destillation, respektive fortgesetzten Erhitzung von analogen Äthersäuren erfolgt, die keine Nitrogruppe enthalten. In allen bisher untersuchten Fällen konnte die Bildung des entsprechenden Methylesters, allerdings in sehr verschiedenen Mengen, konstatiert werden.

¹ Liebig's Ann., 351, 161 (1906) und Lieben Festschrift, p. 307. Dasselbst wurden auch die bisher vorliegenden ähnlichen Beobachtungen zitiert.

Als prinzipieller Unterschied des Verhaltens der untersuchten Methoxysäuren ergab sich zunächst, daß aus den Säuren, die Nitrogruppen enthalten, die Ester nur im Vakuum bei gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd und zumeist vollständiger Zersetzung der nicht esterifizierten Anteile entstehen. Offenbar erfolgt unter Atmosphärendruck entweder keine Esterifikation oder die gebildeten Ester erfahren einen weitergehenden Zerfall. Für diese letztere Annahme sprechen die Beobachtungen, die bei der Destillation unter Atmosphärendruck von Nitrotrimethylgallussäuremethylester, sowie von Nitroanisäuremethylester gemacht wurden. In dem Destillate derselben konnte nämlich nur eine ganz geringe Menge der ursprünglichen Ester gefunden werden.

Es zeigte sich ferner, daß die Zersetzung, bei welcher die Esterbildung erfolgt, bei der Nitrotrimethylgallussäure, welche die Nitrogruppe in Orthostellung zum Carboxylreste enthält, ebenso wie bei der Dinitroanissäure, in der sich beide Nitrogruppen in Metastellung zum Carboxyl befinden, selbst in sehr luftverdünntem Raume eine sofortige ist. Offenbar beschleunigt die Orthostellung der Nitrogruppe im ersten Falle, das Vorhandensein zweier Nitrogruppen im zweiten den raschen Zerfall des Moleküls. Diese beiden Umstände bilden vielleicht auch die Erklärung für die Beobachtung, daß die Ausbeute an den entsprechenden, in Alkali unlöslichen Produkten aus dem Destillat der beiden Säuren relativ bedeutend und ungefähr gleich war, indem sie bei der Nitrotrimethylgallussäure 27% im Mittel, bei der Dinitroanissäure 22 bis 23% betrug. Andererseits scheint eine große Zahl von Methoxylgruppen die Esterbildung zu begünstigen, da der entsprechende Destillationsanteil bei der Nitrotrimethylgallussäure eine weit größere Ausbeute an Ester lieferte.

Daß die Anwesenheit einer größeren Zahl von Nitrogruppen bei gleicher Stellung den Zerfall des Säuremoleküls unverhältnismäßig stark beschleunigt, läßt sich aus einem Vergleiche des Verhaltens der Dinitro- mit dem der Mononitroanissäure ersehen. Während die erstere Säure auch in sehr luftverdünntem Raume vollständig zersetzt wurde, zeigte es sich, daß bei der Nitroanisäure nur bei geringerem Vakuum und längerem Erhitzen

eine Zersetzung erfolgte, deren Grad dementsprechend je nach den Versuchsbedingungen wesentlich variierte. Die Ausbeute an in Alkali unlöslichem Produkt erreichte in einem Falle den Maximalbetrag von 40% der ursprünglichen Substanz, erwies sich aber als so verunreinigt, daß der Methylester, ebenso wie bei der Dinitroanissäure, nur in geringen Mengen isoliert werden konnte.

Im Gegensatz zu den nitrierten Äthersäuren erwiesen sich die Methoxylsäuren, die keine Nitrogruppen enthalten, als im Vakuum unzersetzt flüchtig. Bei Destillation unter Atmosphärendruck (eventuell nach längerem Erhitzen unter Rückfluß) erfolgte hingegen stets Zersetzung, respektive Umwandlung. Die Ausbeute an Ester variierte hierbei der Zahl, wie der Stellung der Methoxylgruppen entsprechend erheblich. So gab die Trimethylgallussäure nach zirka vierstündigem Erhitzen über ihren Siedepunkt ein Destillat, dessen in Alkali unlöslicher Teil 55% der destillierten Äthersäure betrug. Derselbe bestand, ähnlich wie bei der Nitrotrimethylgallussäure, der größeren Zahl der Methoxylgruppen entsprechend, aus nahezu reinem Methyl-ester.

Um den Einfluß der Stellung der Methoxylgruppe einwandfrei nachzuweisen, wurden die drei Monomethoxybenzoesäuren einem vergleichenden Studium unterworfen.

Der Orthostellung ihrer Substituenten entsprechend, verhielt sich die Methylsalicylsäure wesentlich anders als die Meta- und die Paramethoxybenzoesäure, indem sie beim direkten Überdestillieren bereits eine Umwandlung erfuhr. Dies steht auch bis zu einem gewissen Grade mit der bekannten Tatsache in Übereinstimmung, daß Methylsalicylsäure nicht destillierbar ist, sondern beim Erhitzen über 200° Zersetzung erleidet, während auf die außerordentliche Beständigkeit der beiden andern Säuren der Umstand hinweist, daß sie sublimieren.

Die Angabe in der Literatur bezüglich der Methylsalicylsäure, daß ihre Zerfallsprodukte Kohlendioxyd und Anisol¹ seien, erwies sich unter den von uns eingehaltenen Bedingungen

¹ Graebe, Liebig's Ann., 139, 139 (1866).

nur, was die Abspaltung von Kohlendioxyd betrifft, als den beobachteten Tatsachen entsprechend. In dem Destillationsprodukte wurde kein Anisol, wohl aber Spuren von Phenol vorgefunden. Die Hauptmenge des Destillates, eine wasserhelle Flüssigkeit, stellte sich als ein Gemisch von Gaultheriaöl und Methylsalicylsäuremethylester heraus. Die Quantität desselben betrug im allgemeinen rund 50 bis 60% der ursprünglichen Substanz und stieg in einem Falle bei sehr raschem Überdestillieren auf 90%. Das Mengenverhältnis dieser beiden Substanzen konnte nur ungefähr ermittelt werden, da eine Trennung derselben mittels Alkali nicht durchführbar war und der Abstand ihrer Siedepunkte zu klein ist, um durch fraktionierte Destillation eine Isolierung zu ermöglichen.

Die Metamethoxybenzoesäure erwies sich als ungemein beständig. Um in ihrem Destillate eine wägbare Menge einer in Alkali unlöslichen Substanz zu erhalten, mußte diese Säure zirka 15 Stunden erhitzt werden. Eine Abspaltung von Kohlendioxyd, wie sie bisher in jedem untersuchten Falle zu beobachten gewesen war, konnte hiebei nicht konstatiert werden, scheint aber dennoch, wenn auch äußerst langsam, erfolgt zu sein, da nachträglich in dem in Alkali löslichen Teil des Destillates Phenol gefunden wurde. Die Ausbeute an in Alkali unlöslichem Produkt, einem gelben zähflüssigen Öle, welches sich der Hauptmenge nach als der Ester der untersuchten Säure erwies, variierte nach Dauer und Stärke des Erhitzens und betrug bei 18stündiger sehr starker Erhitzung zirka 17% des Ausgangsmaterials, wobei eine vollständige Verkohlung des im Destillationskölbchen verbleibenden Rückstandes eintrat.

Bei der Anissäure, die sich ebenfalls durch große Beständigkeit auszeichnete, konnte bei fortgesetztem Erhitzen ziemlich lebhaft Abspaltung von Kohlendioxyd wahrgenommen werden. Die Hauptmenge des in Alkali unlöslichen Destillates erwies sich dementsprechend als Anisol, welches bis zu einer Menge von 25% der ursprünglichen Substanz gefunden wurde, während zirka 5% dieser Partie des Destillates sich als Anissäuremethylester herausstellten. Eine zirka elfstündige Erhitzung scheint hier für die Ausbeute an in Alkali unlöslichem Produkte am günstigsten zu sein.

Wenn wir nun die Ergebnisse der Destillation der drei Monomethoxybenzoesäuren miteinander vergleichen, so zeigt es sich, daß die Esterbildung weitaus am raschesten und in relativ bester Ausbeute bei Orthostellung der Methoxylgruppe vor sich geht, während bei Meta- oder Parastellung diese Umlagerung sehr langsam und in sehr geringem Maße erfolgt, wobei sich die Metamethoxybenzoesäure im Vergleiche zur Parasäure als die noch beständigere erwies. Die Orthomethoxybenzoesäure zeigt überdies die Eigentümlichkeit, daß neben der offenbar bimolekularen Entstehung des Ätheresters auch die monomolekulare Bildung eines Oxyesters erfolgt, indem die Methylgruppe innerhalb des Moleküls vom Hydroxyl- zum Carboxylreste wandert.

Ein Vergleich zwischen der Methylsalicylsäure und der Trimethylgallussäure zeigt, daß die Orthostellung des Methoxyls weit mehr, als die große Zahl von nicht orthoständigen Methoxylgruppen die Esterbildung beschleunigt, daß aber die Ausbeute an dem durch bimolekulare Reaktion entstandenen Ester durch die größere Zahl, wie bereits erwähnt, günstiger gestaltet wird.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, konnte in sämtlichen untersuchten Fällen die Entstehung des Methylesters der betreffenden Säure konstatiert werden.

Es blieb somit noch der Nachweis der entsprechenden entmethylierten Produkte übrig.

Bei den Monomethoxybenzoesäuren konnte die entmethylierte Substanz, sobald mit der Wanderung der Methylgruppe zugleich Abspaltung von Kohlendioxyd eintrat, nur Phenol sein. In der Tat wurde dieses in allen Fällen, wenn auch in kleinen, keineswegs adäquaten Mengen nachgewiesen.

Die geringe Quantität desselben scheint bei der ortho-substituierten Säure am wenigsten auffällig, da sich bei derselben zwar eine größere Menge in Alkali unlöslicher Substanz bildete, ein großer Teil dieser letzteren sich jedoch als Salicylsäuremethylester erwies, welcher seine Entstehung, wie erwähnt, offenbar einer intramolekularen Wanderung des Methyls verdankt, einem Vorgange also, der die Bildung eines zweiten Reaktionsproduktes nicht erfordert. Dementsprechend waren auch in diesem Falle neben dem Salicylsäure- und dem Methyl-

salicylsäuremethylester und geringen Mengen von Phenol weder erhebliche Quantitäten eines andern in Alkali löslichen Destillationsproduktes noch nennenswerte Rückstände im Destillationskölbchen zu bemerken.

Wenn nun bei den Monomethoxybenzoesäuren durch Untersuchung des in Alkali löslichen Anteiles des Destillates die Veränderungen, welche bei ihrer Destillation, respektive fortgesetzten Erhitzung über ihren Siedepunkt vor sich gehen, genügend aufgeklärt erscheinen, so ist dies keineswegs bei allen anderen untersuchten Säuren der Fall.

Bei der Dinitroanissäure konnte als Hauptbestandteil des in Alkali löslichen Destillates Dinitroparaoxybenzoesäure gefunden werden. Nach Farbe, Geruch und Aussehen ließ sich im Destillat der Nitroanissäure die Anwesenheit von Orthonitrophenol mutmaßen. Die aus der nitrohältigen und nitrofreien Trimethylgallussäure erhaltenen, in Alkali löslichen Substanzen waren, soweit sie sich nicht als unverändertes Ausgangsmaterial herausstellten, in zu geringer Menge vorhanden, um eine Isolierung und erfolgreiche Untersuchung zuzulassen.

Von der großen Anzahl der mit den verschiedenen Substanzen durchgeführten Destillationen sollen im allgemeinen nur diejenigen erwähnt werden, welche die beste Ausbeute an Ester ergaben. Nur in den Fällen, wo die Ergebnisse der Destillation je nach den Versuchsbedingungen stark variierten, wird dies in Form einer Tabelle zum Ausdruck gebracht werden.

Untersucht wurde Nitrotrimethylgallussäure, deren Bereitung noch besprochen werden wird, ferner die nach den bezüglichen Angaben der Literatur hergestellte Dinitroanissäure,¹ Nitroanissäure,² Trimethylgallussäure,³ Methylsalicylsäure,⁴ Metamethoxybenzoesäure,⁵ sowie käufliche Anissäure.

¹ Salkowski und Rudolf, Berl. Ber., 10, 1255 (1877).

² Salkowski, Liebig's Ann., 163, 6 (1872).

³ Graebe und Martz, Liebig's Ann., 340, 219 (1905).

⁴ Graebe, Liebig's Ann., 340, 209 (1905).

⁵ Graebe, Liebig's Ann., 340, 211 (1905).

Zur Gewinnung der noch nicht bekannten Nitrotrimethylgallussäure wurde zunächst käuflicher Gallussäureäthylester durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Ätzkali in den bisher noch nicht dargestellten Trimethylgallussäureäthylester übergeführt. Die Ausbeute betrug zirka 80% des Ausgangsmaterials. Dieser Ester erwies sich als in Wasser unlöslich und kristallisierte aus wenig verdünntem Alkohol in schönen blattförmigen weißen Kristallen, deren Schmelzpunkt bei 53 bis 57° C. (unkorr.) lag. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz standen mit der Formel $C_6H_2(OCH_3)_3COOC_2H_5$ in guter Übereinstimmung.

- I. 0·1285 g Substanz gaben 0·2814 g Kohlendioxyd und 0·0789 g Wasser.
 II. 0·2133 g Substanz gaben nach Zeisel 0·8309 g Jodsilber.
 III. 0·1875 g Substanz gaben nach Zeisel 0·7327 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für |
|---|----------|-------|-------|----------------------------|
| | I | II | III | $C_6H_2(OCH_3)_3COOC_2H_5$ |
| C | 59·72 | — | — | 59·96 |
| H | 6·88 | — | — | 6·73 |
| CH ₃ O | — | 38·60 | 38·71 | 38·76 |
| C ₂ H ₅ O | — | 18·68 | 18·74 | 18·76 |

Der Trimethylgallussäureäthylester ergab, nach der von Hamburg¹ bei dem Methyl ester angegebenen Methode nitriert den Nitrotrimethylgallussäureäthylester in Form gelblicher Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den konstanten Schmelzpunkt 68 bis 70° C. (unkorr.) zeigten. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz stimmten mit der Formel $C_6H.NO_2(OCH_3)_3COOC_2H_5$ überein.

- I. 0·2009 g Substanz gaben 8·5 cm³ trockenen Stickstoff bei 20° C. und 735 mm Druck.
 II. 0·2092 g Substanz gaben nach Zeisel 0·6774 g Jodsilber.

¹ Monatshefte für Chemie, 19, 599 (1898).

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|--------------------------------------|----------|-------|--------------------------------|
| | I | II | $C_6H_7NO_2(OCH_3)_3COOC_2H_5$ |
| N..... | 4·79 | — | 4·92 |
| CH ₃ O..... | — | 32·08 | 32·64 |
| C ₂ H ₅ O..... | — | 15·53 | 15·79 |

Die Verseifung dieses Esters lieferte die Nitrotrimethylgallussäure in nahezu theoretischer Ausbeute. Diese Säure ist in heißem Wasser und Benzol schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich und zeigte nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den konstanten Schmelzpunkt von 164° C. (unkorr.). Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben Werte, die mit der Formel $C_6H_7NO_2(OCH_3)_3COOH$ in Übereinstimmung standen.

I. 0·2940 g Substanz gaben 13·6 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 20° C. und 748 *mm* Druck.

II. 0·2031 g Substanz gaben nach Zeisel 0·5564 g Jodsilber.

III. 0·1863 g Substanz gaben nach Zeisel 0·5122 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für |
|------------------------|----------|-------|-------|---------------------------|
| | I | II | III | $C_6H_7NO_2(OCH_3)_3COOH$ |
| N..... | 5·32 | — | — | 5·44 |
| CH ₃ O..... | — | 36·18 | 36·31 | 36·20 |

Destillation der Nitrotrimethylgallussäure.

1·5 g der analysenreinen Säure wurden im Vakuum (17 *mm*) der Destillation unterzogen, wobei sich bei zirka 150° Innentemperatur eine ziemlich heftige Abspaltung von Kohlendioxyd wahrnehmen ließ. Bei 212 bis 217° gingen zähe dunkelgelbe Tropfen über. Das Destillat ergab, mit Kalilauge und Äther aufgenommen, 0·35 g in Alkali unlöslicher, gelblicher Kristalle. Die Menge dieses Produktes blieb, insoweit bei den verschiedenen Versuchen die Dauer der Erhitzung vor dem Überdestillieren und die Stärke des Vakuums nur geringen Variationen unterworfen wurden, ziemlich konstant und betrug

23 bis 30% des Ausgangsmaterials, während beim Erhitzen unter Atmosphärendruck aus der geringen Menge des Destillates keine analysierbare Substanz isoliert werden konnte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zeigte das in Alkali unlösliche Destillationsprodukt den konstanten Schmelzpunkt 67 bis 68° C. (unkorr.) und gab, mit Nitrotrimethylgallussäuremethylester gemischt, einen Mischschmelzpunkt von 66·5 bis 68°. Zur Identifizierung mit dem Ester der destillierten Säure diente überdies die Methoxybestimmung der vakuumtrockenen Substanz.

0·2039 g Substanz gaben nach Zeisel 0·7027 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_4NO_2(OCH_3)_3COOCH_3$ |
|---------------|----------|---|
| CH_3O | 45·52 | 45·77 |

Das in Alkali lösliche Produkt, ein bald erstarrendes dunkles Öl, von dem ein intensiver Teergeruch ausging, betrug zirka 5% der Menge des Ausgangsmaterials, erwies sich aber als zu verunreinigt, um eine Analyse oder weitere Untersuchung überhaupt zu ermöglichen.

Destillation der Dinitroanissäure.

Dieselbe wurde im luftverdünntem Raume (zirka 12 mm Druck) durchgeführt, wobei die Innentemperatur zwischen 135 bis 202° schwankte, während unter lebhafter Abspaltung von Kohlendioxyd eine zähe dickflüssige Substanz überging. Die Menge des aus dem Destillate erhaltenen, in Alkali unlöslichen Teiles betrug zirka 22% des Ausgangsmaterials. Die Ausbeute blieb bei mehreren Destillationen, wobei bei schwächerem Vakuum eine entsprechend höhere Innentemperatur erzielt wurde, ziemlich konstant. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol konnte aus dem in Alkali unlöslichen Rohprodukte eine kleine Menge gelblicher nadelförmiger Kristalle erhalten werden, die den konstanten Schmelzpunkt 55 bis 61° C. (unkorr.) zeigten und sich als der

bisher unbekannte Dinitroanissäuremethylester erwiesen, wie dies die nachfolgende Methoxylbestimmung der im Vakuum getrockneten Substanz zeigte.

0·2142 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3987 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3COOCH_3$ |
|---------------|----------|---|
| CH_3O | 24·59 | 24·23 |

Aus der alkalischen Lösung wurde eine dunkelgelb gefärbte, pulverige Substanz isoliert, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol einen Zersetzungspunkt zeigte, der je nach den Versuchsbedingungen zwischen 230 bis 240° C. variierte. Trotz dieser Differenz des Zersetzungspunktes und Unterschiede in der Farbe gaben die Substanzen verschiedener Darstellung nach dem Trocknen bei 100° bei den Analysen übereinstimmende Resultate, die der Formel der Dinitro-*para*oxybenzoesäure entsprachen.¹

- I. 0·1362 g Substanz gaben 0·1836 g Kohlendioxyd und 0·0290 g Wasser.
 II. 0·1490 g Substanz gaben 15·3 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 19° C. und 746 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2OHCOOH$ |
|---------|----------|-------|---|
| | I | II | |
| C | 36·77 | — | 36·82 |
| H | 2·38 | — | 1·77 |
| N | — | 11·84 | 12·31 |

¹ Salkowski, *Liebig's Ann.*, 163, 37 (1872) beschreibt die Substanz als hellgelb, beziehungsweise hellbronze gefärbt und gibt den Zersetzungspunkt 235 bis 237° an. Jackson und Ittner, *Am.*, 19, 33 konnten sowohl nach einer neuen Methode, als auch nach der von Salkowski die Substanz weiß erhalten mit dem Zersetzungspunkt 245 bis 246°.

Destillation der Nitroanissäure.

Zur Darlegung des Verhaltens dieser Säure möge nachstehende Tabelle dienen:

| | Druck | Dauer der Erhitzung in Stunden | Innen-temperatur in Celsius-graden ¹ | Destillat in Prozenten der Ausgangssubstanz | | |
|------|--|--------------------------------|---|---|---------------------|-------------------|
| | | | | Gesamtmenge | in Alkali unlöslich | in Alkali löslich |
| I | Atmosphärischer Druck | 1/4 | 200—205 | 4 | — | — |
| II | | 1 | 140—184 | 0·3 | — | — |
| III | Atmosphärischer Druck, abdestilliert bei 19 mm | 1 1/4 | 125—152 | 32 | 9 | 23 |
| IV | zirka 40 mm | 1 1/2 | 151 | 65 | 40 | 25 |
| V | | 1 | 138—200 | 55 | 25 | 30 |
| VI | zirka 40 mm, abdestilliert bei 26 mm | 1 | 139—250 | 35 | 23 | 12 |
| VII | 25 mm | 1 1/4 | 142—244 | 99 | 23 | 76 ² |
| VIII | 14 mm | 2 | 120—230 | 99 | 4 | 95 ² |

Wie hieraus zu ersehen, war die Zersetzung der Substanz bei Luftdruck eine so weitgehende, daß keine faßbaren Produkte isoliert werden konnten. Bei Anwendung eines sehr guten Vakuums ging die Substanz hingegen nahezu unzersetzt über. Bei schwächerem Vakuum und Erhitzung unter Rückfluß konnte ein teilweise in Alkali unlösliches Destillat erhalten werden, dessen Menge mit steigender Temperatur jedoch stark abnahm. Die in Alkali unlösliche Substanz zeigte nach mehrfachem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den

¹ Die Temperaturangaben erheben keinen Anspruch auf Genauigkeit, sondern sollen lediglich als Vergleichsbasis dienen.

² Unveränderte Nitroanissäure.

konstanten Schmelzpunkt von 109 bis 110° C. (unkorr.), welcher mit dem von Auwers¹ für Nitroanissäuremethylester gefundenen übereinstimmte, und erwies sich hiedurch, sowie durch die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung als der Ester der destillierten Säure.

0·2115 g Substanz gaben 0·3921 g Kohlendioxyd und 0·0782 g Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3NO_2OCH_3COOCH_3$ |
|---------|----------|---|
| C | 50·56 | 51·15 |
| H | 4·14 | 4·30 |

Seltsamer Weise lieferte die Methoxylbestimmung durchaus keine mit der Formel übereinstimmenden Zahlen, sondern ergab statt 29⁰/₀ nur 19⁰/₀.² Erst die kombinierten Methoxyl- und Stickstoffmethylbestimmungen nach Herzig und H. Meyer lieferten mit der Formel ziemlich übereinstimmende Zahlen.

I. 0·1877 g Substanz gaben in Summe 0·4222 g Jodsilber.

II. 0·1923 g Substanz gaben in Summe 0·4432 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_6H_3NO_2OCH_3COOCH_3$ |
|-------------------------|----------|-------|---|
| | I | II | |
| CH ₃ O | 29·71 | 30·44 | 29·39 |

Durch die Verseifung von 0·23 g dieses Esters konnten zirka 0·2 g Nitroanissäure (Schmelzpunkt 184 bis 190° C.) wiedergewonnen werden.

Aus dem in Alkali löslichen Teile des Destillates wurde neben unveränderter Nitroanissäure, deren Menge gemäß der Dauer und Intensität der Erhitzung und des Vakuums variierte, in einzelnen Fällen ein Zersetzungsprodukt isoliert, welches aus heißem Wasser in gelblichen feinen seidenartigen Nadeln kristallisierte, einen undeutlichen Schmelzpunkt von 40 bis 60°

¹ Berl. Ber., 30, 1477 (1897).

² Analoge Beobachtungen wurden bereits gemacht von Moldauer, Monatshefte für Chemie, 17, 470 (1896); Weidel und Pollak, Monatshefte für Chemie, 18, 369 (1897).

zeigte und durch Farbe, Geruch und Aussehen auf Orthonitrophenol hinwies. Die geringe Menge der Substanz ließ eine weitere Untersuchung nicht zu.

Destillation der Trimethylgallussäure.

Die durch Verseifung des Trimethylgallussäuremethyl-, respektive äthylesters erhaltene Säure wurde bei Atmosphärendruck unter Rückfluß $4\frac{1}{4}$ Stunden über ihren Siedepunkt erhitzt, wobei die Innentemperatur bis auf 215° stieg und schwache Kohlensäureabspaltung deutlich wahrnehmbar war. Bei einem Vakuum von 15 mm wurde sodann die Substanz bei 170 bis 195° überdestilliert. Die Ausbeute an Destillat betrug aus $4\text{ g } 2\cdot7\text{ g}$, wovon sich $2\cdot21\text{ g}$ als ein in Alkali unlösliches Produkt vom Schmelzpunkt 79 bis 82° erwiesen.

Dieses zeigte bereits nach einmaligem Umkristallisieren aus wenig verdünntem Alkohol den genauen Schmelzpunkt 81° C . (unkorr.)¹ des Trimethylgallussäuremethylesters, mit dessen Formel auch die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz übereinstimmte.

$0\cdot1635\text{ g}$ Substanz geben $0\cdot6696\text{ g}$ Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3\text{COOCH}_3$ |
|-----------------------------|----------|---|
| CH_3O | 54·10 | 54·89 |

Der in Alkali lösliche Teil des Destillates, der in einer Menge von rund 10% gefunden wurde, enthielt unveränderte Trimethylgallussäure und Spuren einer dunkel gefärbten, intensiv nach Phenol und Teer riechenden flüssigen Substanz, die keine Analyse ermöglichten.

Destillation der Methylsalicylsäure.

Wie die nachstehende Tabelle zeigt, lieferte die Destillation dieser Säure je nach den Modalitäten, unter denen sie durchgeführt wurde, recht verschiedene Resultate. Wie ersichtlich

¹ Will, Berl. Ber., 21, 2022 (1888).

und im theoretischen Teil bereits erwähnt, geht die Methylsalicylsäure im Vakuum selbst nach andauernder Erhitzung unzersetzt über, während bei Atmosphärendruck eine sehr weitgehende Zersetzung erfolgt.

| | Druck | Dauer in Stunden | Innen- temperatur in Celsius- graden | Destillat in Prozenten der Ausgangssubstanz | | |
|-----|---|------------------------|---|--|------------------------------|-----------------------|
| | | | | Gesamt- menge | in Alkali- unlös- lich | in Alkali- löslich |
| I | 12 bis 16 mm | $\frac{3}{4}$ | 140—188 | zirka 90 ¹ | — | — |
| II | 12 mm | 2 | 140—182 | | — | — |
| III | Atmosphärischer Druck | $\frac{1}{2}$ | 240—245 | 76 | 56 | 10 |
| IV | | 1 | 200—240 | 49 | 39 | 7 |
| V | Atmosphärischer Druck, abdestilliert bei 12 mm | $2\frac{1}{4}$ | 220—242 | 82 | 57 | 11 |

Die in Alkali unlösliche Substanz wurde nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers einer fraktionierten Destillation unterworfen. Hierbei gingen über:

- Von 3·21 g bei 210 bis 220° 0·74 g (a),
 • 220 bis 235° 0·90 g (b),
 > 235 bis 260° 1·56 g (c).

Diese Fraktionen wurden getrennt verseift und die alkalischen Flüssigkeiten mit Äther ausgeschüttelt. Aus den ätherischen Extrakten konnten keine nennenswerten Mengen in Alkali unlöslicher Produkte erhalten werden. Hierauf wurden die alkalischen Lösungen angesäuert, von den abgeschiedenen Säuren abfiltriert und aus den Filtraten weitere Mengen von

¹ Unveränderte Methylsalicylsäure.

Säure durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Die aus der Fraktion (*a*) direkt abgeschiedene Substanz (0·12 g) zeigte ohne weiteres Umkristallisieren den Schmelzpunkt der Salicylsäure (156° C.) und gab bei der Methoxylbestimmung, wie zu erwarten, ein negatives Resultat. Die aus der Fraktion (*c*) ausgefällte Säure (0·91 g) zeigte den undeutlichen Schmelzpunkt von 81 bis 92°, welcher auf ein Gemisch von Methylsalicyl- und Salicylsäure hindeutete, und gab, im Vakuum getrocknet, eine dementsprechende Methoxylzahl.

0·1953 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·2590 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_4OCH_3COOH$ |
|---------------|----------|------------------------------------|
| CH_3O | 17·51 | 20·40 |

Auch die mittlere Fraktion (*b*) erwies sich auf Grund des Schmelzpunktes als ein Gemisch von Methylsalicyl- und Salicylsäure. Die aus den Filtraten erhaltenen Substanzen waren in geringer Menge vorhanden, und mehr oder minder stark verunreinigt.

Wie ersichtlich, konnte Anisol in dem in Alkali unlöslichen Teile des Gesamtdestillates nicht nachgewiesen werden. Die Untersuchung der Verseifungsprodukte desselben zeigte vielmehr das Vorhandensein von Methylsalicylsäuremethylester und Salicylsäuremethylester.

Der in Alkali lösliche Teil des bei Atmosphärendruck erhaltenen Destillates enthielt Spuren von Phenol, bestand aber ansonsten aus unveränderter Methylsalicylsäure, deren Menge zwar variierte, aber 15% nicht überstieg.

Destillation der Metamethoxybenzoesäure.

Bei 18stündigem Erhitzen der Säure unter Atmosphärendruck, wobei die Innentemperatur zirka 240° betrug, bestand das Destillat aus einigen Tropfen gelben Öles. Der in Alkali unlösliche Anteil desselben, zirka 17% der Menge der ursprünglichen Säure, bildete eine gelbliche Flüssigkeit, deren Hauptbestandteil bei 260 bis 300° siedete. Das Vorhandensein des Metamethoxybenzoesäuremethylesters in derselben wurde durch seine Überführung in die entsprechende Säure (beob-

achteter Schmelzpunkt 103 bis 105° C., angegeben 106 bis 107°¹ nachgewiesen. Die Menge des Verseifungsproduktes zeigte, daß das Öl der Hauptsache nach der Ester der genannten Säure war. Zur Identifizierung der zurückgewonnenen Säure diene noch die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz.

0·2022 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3078 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₆ H ₄ OCH ₃ COOH |
|-----------------------------|----------|--|
| CH ₃ O | 20·10 | 20·40 |

Die über 300° siedende Fraktion des in Alkali unlöslichen Produktes wurde ebenfalls verseift und ergab eine nach Phenol riechende Substanz vom Schmelzpunkt 90 bis 95° C., offenbar verunreinigte Metamethoxybenzoesäure.

Der in Alkali lösliche Teil des Destillates betrug zirka 12% der ursprünglichen Substanz und erwies sich als verunreinigte, sonst aber unveränderte Ausgangssubstanz. Der Rückstand im Kölbchen war relativ bedeutend und völlig verkohlt.

Destillation der Anissäure.

| | Druck | Dauer der Erhitzung in Stunden | Innentemperatur in Celsiusgraden | Destillat in Prozenten der Ausgangssubstanz | | |
|-----|---|--------------------------------|----------------------------------|---|---------------------|-------------------|
| | | | | Gesamtmenge | in Alkali unlöslich | in Alkali löslich |
| I | 20 mm | 1½ | 120—189 | 86 | — | 86 ² |
| II | Atmosphärischer Druck | 1¾ | 188—294 | 72 | 8 | 64 ² |
| III | Atmosphärischer Druck überdestilliert bei 90 mm | 4 | 131—300 | 48 | 26 | 22 ² |
| IV | Atmosphärischer Druck | 11 | 180—270 | 34 | 34 | — |

¹ Hübner, Monatshefte für Chemie, 15, 721 (1894); Oppenheim und Pfaff, Berl. Ber., 8, 887 (1875).

² Mit Phenol verunreinigte, unveränderte Anissäure.

Der in Alkali unlösliche Anteil wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen, bei welcher die Hauptmenge zwischen 150 bis 160° übergang. Diese erwies sich nach dem Siedepunkt und dem Geruche als Anisol. Die zwischen 255 bis 260° übergehende Flüssigkeit erstarrte zu stark aromatisch riechenden schönen blattförmigen Kristallen vom konstanten Schmelzpunkt 45° C. (unkorr.), welche sich sowohl durch diesen als auch durch ihren Siedepunkt 255° C.¹ und durch die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz als Anissäuremethylester herausstellten.

0·1612 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4532 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für |
|------------------------|------------------------------|--|
| | $\underbrace{\hspace{10em}}$ | $\underbrace{\hspace{10em}}$ |
| CH ₃ O..... | 37·14 | C ₆ H ₄ OCH ₃ COOCH ₃ 37·36 |

Der in Alkali lösliche Anteil bestand, wie bereits in der Tabelle zum Ausdruck gebracht, aus unveränderter, mit Phenol verunreinigter Anissäure.

¹ Ladenburg und Fitz, Liebig's Ann., 141, 252 (1867).