

# Untersuchungen über die Veresterung un- symmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XXII. Abhandlung:

## Über die Isomerie der Nitrohemipinmethylestersäuren

von

Rud. Wegscheider, k. M. k. Akad., und Hugo Strauch.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908.)

### Einleitung.<sup>1</sup>

In der vorigen Mitteilung<sup>2</sup> ist gezeigt worden, daß außer den beiden durch Veresterung der Nitrohemipinsäure erhältlichen zwei Nitrohemipinmethylestersäuren noch eine dritte, und zwar durch Nitrieren von Hemipin-*a*-Methylestersäure in Eisessig, erhalten werden kann. Die Zusammensetzung dieser dritten Estersäure war nur durch die Methoxylbestimmung geprüft worden. Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß sie zu den beiden anderen Nitrohemipinestersäuren nicht im Verhältnis der Polymorphie steht und sich doch von derselben Nitrohemipinsäure ableitet.

Die folgenden Versuche bezweckten, dieses sehr auffällige Ergebnis sicherzustellen. Es ließ sich zeigen, daß der Eisessig an der Bildung der dritten Estersäure nicht beteiligt ist, da sie auch bei der Nitrierung der Hemipin-*a*-Methylestersäure ohne Lösungsmittel entsteht; bei energischer Nitrierung wird aber

---

<sup>1</sup> Von R. Wegscheider.

<sup>2</sup> Wegscheider und v. Rušnov, Über Nitrohemipinsäure.

Kohlendioxyd abgespalten und es entsteht ein neuer Dinitro-dimethoxybenzoesäuremethylester, dessen Konstitution noch nicht ermittelt ist.

Die Polymorphie der Hemipin-*a*-Methylestersäure ist auf die Bildung der neuen Nitrohemipinestersäure ohne Einfluß, da sie sowohl aus der bei 121° als auch aus der bei 138° schmelzenden Form der Hemipin-*a*-Estersäure erhalten wurde.

Die Zusammensetzung der dritten Nitrohemipinestersäure wurde durch Wiederholung der Methoxylbestimmung, ferner durch Verbrennung der Estersäure und der daraus dargestellten Säure sowie ihres Anhydrids sichergestellt. Diese Säure erwies sich als identisch mit der gewöhnlichen 6-Nitrohemipinsäure; es ist daher das Auftreten einer dritten Nitrohemipinestersäure nicht etwa dadurch zu erklären, daß bei der Nitrierung der Hemipin-*a*-Methylestersäure die Nitrogruppe in die zweite mögliche Stellung (5) tritt. Der Nachweis der Identität mit der gewöhnlichen Nitrohemipinsäure wurde dadurch etwas erschwert, daß zunächst das Anhydrid der neuen Nitrohemipinsäure höher zu schmelzen schien als das der bekannten; es hat sich aber schließlich gezeigt, daß auch das Anhydrid der bekannten Nitrohemipinsäure auf den höheren Schmelzpunkt gebracht werden kann.

Die Identität der beiden Nitrohemipinsäuren geht insbesondere daraus hervor, daß sie bei der Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff sowie bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die Anhydride die gleichen Estersäuren geben. Es wurde also auf diesen Wegen die dritte Estersäure in die bei der Veresterung der gewöhnlichen Nitrohemipinsäure entstehenden übergeführt.

Die Existenz dreier zur selben Nitrohemipinsäure gehöriger Estersäuren konnte nun auf Polymorphie oder auf Konstitutionsverschiedenheit beruhen, derart, daß zum Teile wirkliche Estersäuren, zum Teile Monoäther des der Nitrohemipinsäure tautomeren Dioxylaktons vorlagen. Polymorphie konnte dadurch ausgeschlossen werden, daß die drei Estersäuren aus Kalilauge durch Salzsäure unverändert gefällt werden. Somit muß mindestens eine der Nitrohemipinestersäuren ein Dioxylaktonäther sein.

Die zuerst von Roser, dann von Anschütz erörterte Möglichkeit, daß für Dicarbonsäuren auch die Dioxylaktonformel in Betracht zu ziehen sei, ist auf ihrem ersten Anwendungsgebiete (Erklärung von Isomerien freier Dicarbonsäuren) durch die stereochemische Auffassung verdrängt worden. Auch anlässlich der Untersuchung der Veresterung der Hemipinsäure hat sich die Heranziehung dieser Hypothese nicht als zweckmäßig erwiesen.<sup>1</sup> Dagegen ist sie wohl geeignet, die hie und da beobachteten abnorm kleinen Affinitätskonstanten mancher Dicarbonsäuren und Estersäuren zu erklären.<sup>2</sup> Hierzu ist die Annahme erforderlich, daß die beiden tautomeren Formen (Dicarbonsäure und Dioxylakton, beziehungsweise ihre Alkylabkömmlinge) sich in Lösung rasch ins Gleichgewicht setzen.

Nunmehr liegt aber ein Fall vor, bei dem es nicht genügt, die Dioxylaktonform als von der Dicarbonsäureform nicht trennbare tautomere Form zu betrachten, sondern bei dem sie eine stabile und isolierbare Verbindung darstellt. Nicht einmal eine Umlagerung der drei Nitrohemipinestersäuren ist bisher mit Sicherheit nachgewiesen worden. Daher muß die Frage aufgeworfen werden, ob in anderen Fällen die Isomerie der Estersäuren unsymmetrischer Dicarbonsäuren wirklich auf verschiedener Stellung der Alkylgruppe und nicht etwa auf dem Auftreten der Estersäure-Dioxylaktonäther-Isomerie beruht.

Indes liegt vorläufig kein Grund vor anzunehmen, daß das Auftreten stabiler Dioxylaktonäther eine oft vorkommende Erscheinung ist. Wäre dies der Fall, so müßten (wenigstens bei Säuren mit benachbarten Carboxylen) isomere Estersäuren und Neutralester, und zwar auch bei symmetrischen Dicarbonsäuren auftreten, was bisher nicht beobachtet worden ist. Daß die bekannten isomeren Estersäuren in der Regel wahre Estersäuren sind und sich durch die Stellung des Alkyls unterscheiden, ist ferner darum wahrscheinlich, weil unter dieser Annahme die Affinitätskonstanten der Estersäuren sich

---

<sup>1</sup> Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 150 [1895]; 18, 597 [1897].

<sup>2</sup> Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Ges., 36, 1543 (1903); Monatshefte für Chemie, 26, 1044, 1338 Anm. [1905].

meistens in die sonst für Affinitätskonstanten gültigen Regelmäßigkeiten einordnen,<sup>1</sup> was kaum der Fall sein könnte, wenn diese Estersäuren zum Teile wahre, zum Teile  $\psi$ -Estersäuren wären. Ebenso spricht für die Beibehaltung der gewöhnlichen Estersäureformeln der Umstand, daß manche isomere Estersäuren in ihren Eigenschaften auffällige Ähnlichkeiten mit den entsprechenden Monocarbonsäuren zeigen, die aus ihnen durch Ersatz der alkylierten Carboxylgruppen durch Wasserstoff hervorgehen.<sup>2</sup> Endlich ist bisweilen die Überführung isomerer Estersäuren derselben Säure in jene stellungsisomeren Abkömmlinge durchgeführt worden,<sup>3</sup> die bei Annahme der normalen Estersäureformel zu erwarten waren.

Somit dürfte das Auftreten einer beständigen  $\psi$ -Estersäure bei der Nitrohemipinsäure ein Ausnahmefall bleiben und sich nur bei Säuren von ähnlichem Charakter wiederfinden. Daß er gerade bei der Nitrohemipinsäure auftritt, kann mit bekannten Tatsachen in Beziehung gebracht werden. Die Opiansäure zeigt die elektrische Leitfähigkeit einer Aldehydcarbonsäure.<sup>4</sup> In Form der Ester ist sowohl die normale als die  $\psi$ -(Oxylakton)-Form beständig.<sup>5</sup> In der Nitroopiansäure dagegen ist die  $\psi$ -Form sehr begünstigt. Die Leitfähigkeit entspricht der  $\psi$ -Form.<sup>6</sup> Die  $\psi$ -Ester entstehen sehr leicht, während die *n*-Ester nur schwierig zu erhalten sind.<sup>7</sup>

Eine analoge Wirkung der Nitrogruppe scheint bei der Hemipinsäure vorzuliegen. Bei der Hemipinsäure liegt vorläufig kein Grund vor, das Auftreten der  $\psi$ -Form anzunehmen; man

---

<sup>1</sup> Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 300 [1902]; 24, 414 [1903].

<sup>2</sup> Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 125 (1895); Bittner, ebendort, 21, 650 [1900]; Lipschitz, ebendort, 21, 799 [1900].

<sup>3</sup> Siehe z. B. Kirpal, Monatshefte für Chemie, 23, 929 [1902]; 29, 227 [1908].

<sup>4</sup> Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 26, 1231 [1905].

<sup>5</sup> Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 13, 252 [1892] usw.

<sup>6</sup> Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Ges., 36, 1541 [1903]; Süß, Monatshefte für Chemie, 26, 1332 [1905].

<sup>7</sup> Wegscheider, v. Rušnov und v. Kušy, Monatshefte für Chemie, 24, 790 [1903]; H. Meyer, ebendort, 26, 1298 [1905]; ferner demnächst zu veröffentlichende Versuche von Wegscheider, Müller und Chiari.

darf daher annehmen, daß sie schwerer in die  $\psi$ -Form übergeht als die Opiansäure. Wenn nun die Einführung der Nitrogruppe in der Stellung 6 die  $\psi$ -Form geradeso begünstigt wie in der Opiansäure, so ist es begreiflich, daß die Nitrohemipinsäure (entsprechend der geringen Neigung der Hemipinsäure zur  $\psi$ -Form) zwar ebenfalls der normalen Form entspricht, daß aber die  $\psi$ -Form in den Estern beständig wird.

Die Untersuchung der Nitrohemipinestersäuren wird fortgesetzt.

### Versuche.<sup>1</sup>

Die Hemipinsäure wurde aus dem technischen Gemisch von Opiansäure mit wenig Hemipinsäure von der Hydrastinin-darstellung bereitet,<sup>2</sup> die Hemipin-*a*-Methylestersäure aus dem Anhydrid,<sup>3</sup> die zu Vergleichszwecken nötige Nitrohemipinsäure nach Wegscheider und v. Rušnov durch Nitrieren der Hemipinsäure in Eisessig.

#### Dinitrodimethoxybenzoesäure.

5 g Hemipin-*a*-Methylestersäure wurden in 30  $cm^3$  rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1.53) in kleinen Portionen eingetragen; die hierbei auftretende Wärmeentwicklung wurde nach Bedarf durch Eintauchen in kaltes Wasser abgeschwächt, so daß die Temperatur der Flüssigkeit zwischen 30 und 50° C. blieb. Es entwickelten sich nitrose Dämpfe, besonders beim Zusatz der letzten Portionen Estersäure; zum Schlusse wurde noch gelinde am Wasserbad erwärmt.

Das Reaktionsgemisch wurde nun abkühlen gelassen und dann in dünnem Strahle in 30  $cm^3$  kaltes Wasser gegossen. Nach zehnstündigem Stehen fielen 4 $\frac{1}{2}$  g einer Substanz heraus, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 89 bis 90° zeigte. Bei weniger gelungenen Operationen empfiehlt es sich, die Substanz durch Verreiben mit verdünntem

---

<sup>1</sup> Von Hugo Strauch.

<sup>2</sup> Freund und Horst, Ber. der Deutschen chem. Ges., 27, 333 [1894].

<sup>3</sup> Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 86 [1895].

Ammoniak vor dem Umkrystallisieren zu reinigen. Der oben genannte Schmelzpunkt konnte durch weiteres Umkrystallisieren aus Benzol oder Äther nicht mehr erhöht werden. Durch mehr Wasser konnte bisweilen noch eine kleine Menge dieser Substanz aus der Mutterlauge ausgefällt werden; im übrigen lieferte die Mutterlauge durch Ausäthern oder Eindampfen Substanzen, die unscharf über  $100^{\circ}$  schmolzen und nach dem Verseifen zum Teile dieselbe Säure gaben, die aus dem Körper vom Schmelzpunkt  $89$  bis  $90^{\circ}$  entsteht. Die Substanz vom Schmelzpunkt  $89$  bis  $90^{\circ}$  ergab bei der Analyse Zahlen, die auf einen Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester stimmen.

- I.  $0.2625$  g Substanz ergaben  $0.0830$  g  $H_2O$  und  $0.4026$  g  $CO_2$ .  
 II.  $0.2905$  g Substanz ergaben  $27.5$   $cm^3$   $N_2$  über KOH (1 : 1) aufgefangen bei  $19^{\circ}$  C. und  $735$  mm Barometerstand.

Berechnet für  $C_{10}H_{10}O_3N_2$ :  $3.52\%$  H,  $41.93\%$  C,  $9.81\%$  N.  
 Gefunden: I.  $3.54\%$  H,  $41.82\%$  C.; II.  $10.70\%$  N.

Dieselbe Substanz wurde von Wegscheider und N. L. Müller durch Nitrierung von Opiansäure-*n*-Methylester erhalten. Auf anderem Wege scheint bisher weder der Ester, noch die zugehörige Säure dargestellt worden zu sein.

Unter der Voraussetzung, daß bei der Nitrierung keine Methylwanderung eintritt, kommt ihr die Formel eines 4,5- oder 5,6-Dinitro-2,3-Dimethoxybenzoesäuremethylesters zu.

Die Verseifung des Esters mit Kali wurde in weingeistiger und in wässriger Lösung vorgenommen. Alkoholisches Kali bewirkt sehr leicht Dunkelfärbung und Verschmierung. Ziemlich befriedigende Ergebnisse erzielt man, wenn man den Ester in möglichst wenig heißem Alkohol löst, ungefähr das Zehnfache des Alkoholvolumens an Wasser zugibt und mit Kalilauge unter Vermeidung eines Überschusses kocht. Besser ist es aber, den Alkohol ganz zu vermeiden.

Es wurden  $20$  g des Esters (Schmelzpunkt  $89$  bis  $90^{\circ}$ ) in  $500$   $cm^3$  Wasser eingetragen, 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dabei Kalilauge in kleinen Anteilen zugegeben, so daß die Flüssigkeit schwach alkalisch blieb. Mit Salzsäure wurden rötlichgelb gefärbte Krystalle gefällt, die bei  $184$  bis

185° schmolzen (Ausbeute 13 g). Die Mutterlauge ergab ausgeäthert 3 $\frac{1}{2}$  g unreiner Substanz (160 bis 170°), die sich nicht leicht reinigen ließ. Die Hauptfraktion wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser auf konstanten Schmelzpunkt gebracht. Dieser änderte sich auch nach dem Umkrystallisieren aus Benzol, worin die Säure nicht allzuschwer löslich ist, nicht. Die Säure bildet gelbe Nadeln, die in heißem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich sind. Der Schmelzpunkt hängt von der Schnelligkeit des Erhitzens ab, da schon vorher teilweise Zersetzung eintritt. Bei langsamem Erwärmen wurde 191 bis 192°, beim Eintauchen in ein auf 187° vorgewärmtes Luftbad 195 bis 196° gefunden.

Die Säure ist verschieden von dem bei 189° schmelzenden Nebenprodukt der Nitrierung der Hemipinsäure in Eisessig,<sup>1</sup> da sie damit den Mischschmelzungspunkt 171 bis 173° gab.

Die Analyse der Substanz ergab folgende Resultate:

- I. 0·3458 g Substanz ergaben 0·0903 g H<sub>2</sub>O und 0·5034 g CO<sub>2</sub>.
- II. 0·2319 g Substanz ergaben 0·0625 g H<sub>2</sub>O und 0·3349 g CO<sub>2</sub>.
- III. 0·2559 g Substanz ergaben bei 746 mm und 19° C. 22·5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>.

Berechnet für Dinitrodimethoxybenzoesäure C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>: 39·690/0 C, 2·960/0 H, 10·300/0 N.

Gefunden: I. 39·700/0 C, 2·920/0 H; II. 39·390/0 C, 3·020/0 H; III. 10·090/0 N.

Behufs Feststellung der Konstitution wurde die Nitrosäure zunächst mit Zinn und Salzsäure unter mäßigem Erwärmen reduziert. Die entstandene Aminosäure erwies sich jedoch als sehr leicht oxydierbar. Beim direkten Eindampfen der entzinneten Lösung trat Schwarzfärbung ein. Schüttelte man mit Äther aus, so schied derselbe bei starkem Einengen zunächst ein hellviolett Produkt aus, welches jedoch bei vollständigem Abdampfen ebenfalls schwarz wurde. Einen hellvioletten, zum Teile öligen Rückstand erhielt man beim Abdampfen der wässerigen Lösung im Vakuum im Kohlensäurestrom; beim Umkrystallisieren aus Alkohol trat jedoch gleichfalls Schwarzfärbung ein. So wurde denn daran geschritten, die Reduktion der Nitrogruppe zur Amino-  
gruppe, die Diazotierung derselben und den Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff in einem Zuge auszuführen, um zunächst festzustellen, ob ein Abkömmling der 2,3-Dimethoxybenzoesäure oder infolge von Alkylwanderung ein Abkömmling der Veratrumsäure vorliege.

<sup>1</sup> Siehe die Arbeit von Wegscheider und v. Rušnov.

4 g Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester wurden in 400  $cm^3$  Alkohol gelöst und unter Kühlung 11·6 g konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Auf Zusatz von 7 $\frac{1}{2}$  g Zinkstaub (8 Zn für 1 Mol Ester) färbte sich die Lösung und trat Wärmeentwicklung ein. Es wurde nun am Rückflußkühler erhitzt, vom Zinksulfat abfiltriert, in das Filtrat  $N_2O_3$  unter anfänglicher Kühlung eingeleitet, bis nach zirka 3 Stunden rote Dämpfe aufstiegen. Es wurde nun, um den Ersatz der Diazogruppe durch H zu vervollständigen, 10 Minuten gekocht; die entstandenen Krystalle wurden abfiltriert und zeigten den Schmelzpunkt 60 bis 100°. Die Mutterlauge ergab beim Eindampfen ein Öl, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Die Krystalle (Schmelzpunkt 60 bis 100°) wurden mit Ätzkali verseift und durch fraktionierte Fällung mit HCl zuerst zwei krystallisierte Fraktionen (Schmelzpunkt 171 bis 178° und 181 bis 182°) erhalten, dann ein Öl, dessen Reinigung nicht gelang (Hauptmenge). Die zweite Fraktion (181 bis 182°), die durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderte, zeigte den Schmelzpunkt der Veratrumsäure,<sup>1</sup> gab aber damit eine Schmelzpunkts-erniedrigung (168 bis 174°, Erweichen bei 160°).

Um festzustellen, ob die noch unbekannte 2, 3-Dimethoxybenzoesäure vorlag,<sup>2</sup> wurde die Darstellung wiederholt, es wurden aber aus 20 g Ester nur 0·2 g einer bei 170 bis 180° schmelzenden Substanz neben Ölen mit roter Eisenreaktion und anderen Schmierer erhalten; aus Materialmangel mußten weitere Versuche zur Aufklärung der Konstitution der Dinitrodimethoxybenzoesäure unterbleiben.

### Darstellung und Analyse der neuen Nitrohemipinmethylestersäure.

Während bei der Einwirkung von Salpetersäure ohne Lösungsmittel auf Hemipin-*a*-Methylestersäure bei höherer Temperatur  $CO_2$  abgespalten wird, führt die Nitrierung ohne Lösungsmittel bei niederer Temperatur zu derselben Nitrohemipinmethylestersäure, die v. Rušnov in Eisessig erhalten hat.

Es wurden 10 g Hemipin-*a*-Methylestersäure in kleinen Portionen in 60  $cm^3$  rauchende Salpetersäure ( $s = 1·47$ ) unter steter Kühlung mit Eis eingetragen. Die Reaktion ging sehr langsam vor sich; eine Messerspitze Estersäure brauchte etwa 20 Minuten zur Lösung; die Temperatur des Gemisches hielt

<sup>1</sup> Vergl. Goldschmiedt, Monatshefte für Chemie, 6, 379 [1885].

<sup>2</sup> Ihr Methylester (Schmelzpunkt 47°) ist von Fritsch dargestellt worden (Liebig's Ann., 301, 355 [1898]).

sich zwischen  $0^{\circ}$  und  $2^{\circ}$  C. und stieg zeitweise, jedoch selten, auf  $6$  bis  $8^{\circ}$  C. Die Entwicklung nitroser Dämpfe war gering. Die Dauer des Eintragens belief sich auf zirka 25 Stunden. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in  $60\text{ cm}^3$  eisgekühlten Wassers fielen  $9\text{ g}$  aus, die bei  $85^{\circ}$  erweichten und bei  $100$  bis  $116^{\circ}$  schmolzen. Zusatz von weiteren  $60\text{ cm}^3$  Wasser fällte noch  $0.5\text{ g}$  der gleichen Substanz aus. Die Mutterlauge gab an Äther  $1\text{ g}$  einer Substanz ab, die im wesentlichen aus Nitrohemipinsäure bestand; nach dem Auskochen mit Benzol schmolz sie bei  $148$  bis  $150^{\circ}$ .

$0.3738\text{ g}$  zur Gewichtskonstanz getrockneter Substanz verbrauchten  $0.1506\text{ g}$  KHO (Indikator Phenolphthaleïn).

Gefunden  $0.723\%$  H.

Berechnet für Nitrohemipinsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$   $0.744\%$ , für Hemipinsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$   $0.892\%$ .

Die ausgeätherte Mutterlauge gab beim Abdampfen  $1.3\text{ g}$  einer Säure vom Schmelzpunkt  $170$  bis  $180^{\circ}$ , die mit Dinitrodimethoxybenzoesäure eine Schmelzpunktserniedrigung von  $40^{\circ}$  gab.

Die durch Wasser ausgefällte Substanz wurde durch Behandlung mit sehr verdünntem Ammoniak in  $3.2\text{ g}$  Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester (Schmelzpunkt  $80$  bis  $90^{\circ}$ , durch den Mischschmelzpunkt identifiziert) und in die von v. Rušnov in Eisessiglösung erhaltene Nitrohemipinmethylestersäure zerlegt (Schmelzpunkt ohne weitere Reinigung  $134$  bis  $135^{\circ}$ , nach dem Umkrystallisieren aus Benzol  $140$  bis  $142^{\circ}$ ). Die Zusammensetzung der letzteren Substanz wurde durch Wiederholung der Methoxylbestimmung festgestellt.

I.  $0.2005\text{ g}$  Substanz ergaben  $0.4915\text{ g}$  AgJ.

II.  $0.1822\text{ g}$  Substanz ergaben  $0.4347\text{ g}$  AgJ.

Berechnet für  $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_5\text{N}(\text{OCH}_3)_3$   $32.65\%$   $\text{OCH}_3$ .

Gefunden I.  $32.38\%$ , II.  $31.52\%$   $\text{OCH}_3$ .

Die Einwirkung von Salpetersäure ohne Lösungsmittel bewirkt selbst bei niedriger Temperatur noch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  aus einem Teile der Substanz.

Für die Darstellung der Estersäure vom Schmelzpunkt 142 bis 144° ist daher das von v. Rušnov angewendete Verfahren zweckmäßiger. Ich habe es nur insofern abgeändert, als ich nach dem Verdünnen mit Wasser nicht sofort ausätherte, sondern 12 Stunden stehen ließ. Hierbei krystallisierte allmählich eine dem Gewicht der angewandten Substanz gleiche Menge aus. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden daraus nahezu reine Nitrohemipinmethylestersäure (Schmelzpunkt 138 bis 139°, 3·6 g aus 5 g Hemipin-*a*-Methylestersäure) und daneben zwischen 110 und 120° schmelzende Fraktionen erhalten, welche, wie die Behandlung mit verdünntem Ammoniak zeigte, erhebliche Mengen eines Neutralesters (wohl Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester) enthielten.

Den Schmelzpunkt der reinen Nitrohemipinmethylestersäure habe ich etwas tiefer gefunden als v. Rušnov, und zwar stets 140 bis 142°.

Da die Substanz nur Methoxylbestimmungen bisher unterzogen worden war, wurde sie verbrannt.

0·2307 g Substanz gaben 0·3915 g CO<sub>2</sub> und 0·0805 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N 46·30% C, 3·89% H.

Gefunden 46·28% C, 3·91% H.

Aus Wasser krystallisiert die Estersäure mit Krystallwasser, und zwar wahrscheinlich mit 1 Mol. An der Luft scheint sie langsam zu verwittern. Bei 100° entweicht das Wasser rasch, größtenteils vor Ablauf einer Stunde.

0·8265 g Substanz, die 4 Tage an der Luft gelegen war, verlor bei 100° 0·0515 g H<sub>2</sub>O, d. i. 6·23% Wasser.

Berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N·H<sub>2</sub>O 7·54% Wasser.

Für die Darstellung der neuen Nitrohemipinestersäure war durchwegs die bei 121° schmelzende Form der Hemipin-*a*-Methylestersäure verwendet worden. Nun existiert von dieser auch eine bei 138° schmelzende Form,<sup>1</sup> die zwar zu der ersteren wahrscheinlich im Verhältnis der Polymorphie steht,

<sup>1</sup> Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 18, 589 [1897].

ohne daß aber Strukturverschiedenheit mit Sicherheit ausgeschlossen wäre. Es war daher von Interesse, zu sehen, ob diese letztere Form eine andere Nitrohemipinestersäure liefert. Dies ist nicht der Fall.

3·5 g Hemipin-*a*-Methylestersäure (Schmelzpunkt 137 bis 138°) wurden in 7 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, durch tropfenweisen Zusatz von 3·5 g HNO<sub>3</sub> (spez. Gew. 1·48) nitriert und mit Wasser verdünnt. Die Fällung schmolz bei 134 bis 135°, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 136 bis 138° und gab mit der Estersäure vom Schmelzpunkt 140 bis 142° den Mischschmelzpunkt 137 bis 139°. Die Mutterlauge gab an Äther eine in verdünntem Ammoniak größtenteils unlösliche Substanz vom Schmelzpunkt 80 bis 98° (Erweichen bei 70°) ab.

#### Verseifung der neuen Nitrohemipinmethylestersäure.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, daß die Nitrogruppe der dieser Estersäure zugrunde liegenden Nitrohemipinsäure in einer anderen Stellung sich befindet als jene der gewöhnlichen Nitrohemipinsäure, wurde mit KOH in wässriger Lösung verseift; die Kalilauge wurde in kleinen Portionen zugesetzt, bis die Lösung auch nach dem Kochen schwach alkalisch blieb. Durch Fällen mit HCl und Ausäthern der Mutterlauge wurde in fast theoretischer Ausbeute eine Säure erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus HCl-hältigem und reinem Wasser ebenso wie eine zum Vergleich durch Nitrieren der Hemipinsäure dargestellte Nitrohemipinsäure den Schmelzpunkt 153° zeigte. Auch der Mischschmelzpunkt lag bei 153°. Die Verbrennung des Verseifungsproduktes stimmte auf Nitrohemipinsäure.

0·2448 g Substanz gaben 0·0749 g H<sub>2</sub>O und 0·3965 g CO<sub>2</sub>.

Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N 3·35% H, 44·27% C.

Gefunden 3·43% H, 44·17% C.

Der Identitätsnachweis der beiden Nitrohemipinsäuren ist insofern nicht ganz einwandfrei, als immerhin die (wenn auch unwahrscheinliche) Möglichkeit besteht, daß zwei Nitrohemipinsäuren mit verschiedener Stellung der Nitrogruppe annähernd

gleichen Schmelzpunkt haben und bei der Mischung infolge Isomorphie keine Schmelzpunkterniedrigung geben. Um nachzuweisen, daß die drei bekannten Nitrohemipinestersäuren sich sämtlich von derselben Nitrohemipinsäure ableiten, wurden daher noch weitere Versuche gemacht. Die durch Verseifung der Nitrohemipinestersäure vom Schmelzpunkt 140 bis 142° gewonnene Säure wird im folgenden der Kürze halber als »neue Nitrohemipinsäure« bezeichnet.

### Anhydrid der neuen Nitrohemipinsäure.

5g Säure wurden durch 1½stündiges Erhitzen auf 160 bis 165° im Kohlensäurestrom ins Anhydrid übergeführt. Das Rohprodukt wurde dreimal aus Benzol umkrystallisiert und zeigte dann den konstanten Schmelzpunkt 155° C. Ein Gemisch gleicher Teile dieses Anhydrids und der zugehörigen Säure (Schmelzpunkt 153 bis 154°) erweichte bei 145° und schmolz bei 147 bis 148°. Diese allerdings nicht sehr große Schmelzpunkterniedrigung machte es wahrscheinlich, daß Anhydridbildung eingetreten war. Noch deutlicher ging dies aus den Löslichkeitsverhältnissen hervor. Während die freie Säure in Benzol fast unlöslich ist, geht das Anhydrid darin sehr leicht in Lösung. Dementsprechend stimmte die Verbrennung auch auf Nitrohemipinsäureanhydrid.

0·1682 g Substanz geben 0·2913 g CO<sub>2</sub> und 0·0422 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>N 47·42% C, 2·79% H.

Gefunden 47·23% C, 2·81% H.

Dasselbe Anhydrid entsteht auch aus der Nitrohemipinmethylestersäure vom Schmelzpunkt 140 bis 142°. Die Estersäure gibt bei 100° nach dem Austreiben des Krystallwassers innerhalb weiterer 2 Stunden gute Gewichtskonstanz. Wird sie aber dann auf 135° erhitzt, so wird nach 8 Stunden eine Gewichtsabnahme von 9·5% der wasserfreien Substanz beobachtet (für Anhydridbildung berechnet 11·2%). Beim Umkrystallisieren aus Benzol wurde dann Anhydrid vom Schmelzpunkt 154 bis 155° und etwas Estersäure erhalten.

Den Schmelzpunkt des Anhydrids der gewöhnlichen Nitrohempinsäure gibt Grüne<sup>1</sup> zu 145° an; v. Rušnov hat 143 bis 145° beobachtet. Als ich diesen Körper selbst darstellte, fand ich 146 bis 147°. Die beiden Anhydride schienen also verschieden zu sein; zwar zeigte der Mischschmelzpunkt (147 bis 150 $\frac{1}{2}$ °) keine Erniedrigung, dies konnte aber wieder von Isomorphie herrühren. Infolgedessen wurden zur Prüfung der Identität die im folgenden ausgeführten Versuche gemacht. Erst als diese fast abgeschlossen waren und die Identität der beiden Nitrohempinsäuren zweifellos gemacht hatten, gelang es bei einer neuen Darstellung des Grüne'schen Anhydrids, unter Verwendung eines CO<sub>2</sub>-Stromes, was Grüne nicht vorschreibt, den Schmelzpunkt 154 bis 155° zu erhalten.

Daß nicht unveränderte Nitrohempinsäure vorlag, ergab sich auch hier durch den Mischschmelzpunkt (142 bis 146°) mit Nitrohempinsäure und den Löslichkeitsunterschied in Benzol. Warum früher der höhere Schmelzpunkt nicht erreicht werden konnte, ist unaufgeklärt. Vielleicht ist das Anhydrid dimorph.

### Veresterung des Anhydrids.

v. Rušnov hatte beim Kochen des gewöhnlichen Nitrohempinsäureanhydrids die beiden Estersäuren vom Schmelzpunkt 147 bis 149° und 114 bis 116° nebeneinander, und zwar die erstere in größerer Menge erhalten. Das Anhydrid der neuen Nitrohempinsäure verhält sich ebenso. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol wurde sofort eine Substanz vom Schmelzpunkt 144 bis 146° erhalten, die mit der v. Rušnovschen Estersäure keine Schmelzpunktserniedrigung gab (Mischschmelzpunkt 145°), dagegen mit der Estersäure vom Schmelzpunkt 140 bis 142°, aus der sie auf dem Umweg über die freie Säure und das Anhydrid erhalten worden war, eine Depression von 18°. Außerdem wurden Fraktionen vom Schmelzpunkt 135 bis 139° (Erweichen bei 125°) und 112 bis 118° erhalten. Die letztere war wohl die niedrig schmelzende Estersäure. Die erstere bestand in der Hauptsache aus der Estersäure 147 bis

---

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 19, 2304 [1886].

149°, denn mit der Estersäure 140 bis 142° gab sie eine Schmelzpunktserniedrigung von 10°.

Falls die hochschmelzenden Estersäuren, die aus den beiden Anhydriden erhalten worden waren, trotz des nahezu gleichen Schmelzpunktes und des Fehlens der Schmelzpunktserniedrigung verschieden waren, so mußten sie wieder in die verschiedenen Anhydride (Schmelzpunkt 147 und 155°) überführbar sein. Sie wurden daher einige Stunden auf 135° erhitzt. Das Präparat aus der gewöhnlichen Nitrohemipinsäure gab ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 153°, das (wie der Schmelzpunkt 144 bis 146° zeigte, nicht ganz reine) Präparat aus der neuen Nitrohemipinsäure ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 150 bis 152°, welches mit dem reinen Anhydrid (Schmelzpunkt 154 bis 155°) den Mischschmelzpunkt 152 bis 153° gab. Somit war der Schmelzpunktsunterschied der Anhydride durch die Überführung in die Estersäuren und neuerliche Anhydridisierung der letzteren verschwunden.

### Veresterung der neuen Nitrohemipinsäure.

v. Rušnov hat bei der Veresterung der gewöhnlichen Nitrohemipinsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff Neutral-ester vom Schmelzpunkt 77 bis 78° und Estersäure vom Schmelzpunkt 115 bis 117° erhalten. Die neue Nitrohemipinsäure verhielt sich ebenso.

5 g wurden durch dreistündiges Einleiten von HCl in heißer Methylalkohollösung verestert, 2 Stunden im HCl-Strom erkalten gelassen, der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit verdünntem Ammoniak behandelt. Ungelöst blieb Neutralester vom Schmelzpunkt 75 bis 77°; in die NH<sub>3</sub>-Lösung ging neben Nitrohemipinsäure 2 g Estersäure, die für sich und nach dem Mischen mit der v. Rušnov'schen Estersäure den Schmelzpunkt 115 bis 118° zeigte.

Aus Wasser umkrystallisiert, enthalten beide *b*-Estersäuren Krystallwasser (wahrscheinlich 1 Mol).

0·8705 g Estersäure aus der gewöhnlichen Nitrohemipinsäure verlor bei 100°  
0·0517 g H<sub>2</sub>O, d. i. 5·940/0 H<sub>2</sub>O.

0·9501 g Estersäure aus der neuen Nitrohemipinsäure verlor bei 100° 0·0567 g H<sub>2</sub>O, d. i. 5·97% H<sub>2</sub>O.

Berechnet C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N·H<sub>2</sub>O 7·54% H<sub>2</sub>O.

Die beiden Estersäuren verhielten sich auch gleich, wenn man sie auf 137 bis 140° erhitzte, und zwar abweichend von den bei 140 bis 142° und 147 bis 149° schmelzenden Nitrohemipinmethylestersäuren. Die Estersäuren vom Schmelzpunkt 116 bis 118° aus beiden Darstellungen verharzten hierbei. Anhydrid konnte nicht isoliert werden.

### Umlagerungsversuche mit den Nitrohemipinestersäuren.

Die im vorigen mitgeteilten Versuche zeigen, daß die der Estersäure vom Schmelzpunkt 140 bis 142° zugrunde liegende Nitrohemipinsäure identisch ist mit der Säure, welche die Estersäuren vom Schmelzpunkt 147 bis 149° und 116 bis 118° liefert.

Da also drei Estersäuren derselben Nitrohemipinsäure vorlagen, mußten entweder zwei von ihnen die gleiche Struktur besitzen, so zwar, daß die eine eine polymorphe Modifikation der zweiten vorstellt, oder aber muß eine von den dreien eine Pseudoform sein. Um dies zu prüfen, wurden verschiedene Umlagerungsversuche angestellt. Alle fielen jedoch negativ aus:

1. Lösen in kalter Kalilauge und sofortiges Ausfällen mit HCl gab bei allen drei Estersäuren, wie durch die Mischschmelzpunkte festgestellt wurde, die gleichen Estersäuren, wenn auch mit etwas (um ungefähr 2°) erniedrigtem Schmelzpunkt, zurück. Es wurde hierbei  $\frac{1}{2}$  g Estersäure und  $\frac{4}{10}$  normale Kalilauge verwendet. Hierdurch ist das Fortbestehen der Isomerie in Lösung nachgewiesen, also Polymorphie ausgeschlossen.<sup>1</sup>

2. Nach der Bildungsweise ist es am wahrscheinlichsten, daß die Estersäuren vom Schmelzpunkt 116 bis 118° und 140 bis 142° am gleichen Carboxyl methyliert sind. Es wurden

---

<sup>1</sup> Eine Beobachtung, die vielleicht auf eine Umlagerung der Estersäure 140 bis 142° in die Estersäure 116 bis 118° in ammoniakalischer Lösung hindeutet, wurde bei Versuchen zur Überführung in Aminsäure gemacht und wird genauer untersucht werden.

daher diese beiden Estersäuren in verschiedenen Mengenverhältnissen miteinander verrieben und die Gemische längere Zeit auf 100° erhitzt. Dann wurden folgende Schmelzpunkte beobachtet. Ein Gemisch gleicher Teile war bereits bei 107° völlig geschmolzen. Estersäure 140 bis 142° mit Spuren der anderen verrieben, schmolz bei 133 bis 134°, Estersäure vom Schmelzpunkt 116 bis 118° mit Spuren der anderen schmolz bei 108 bis 114°. Einen ähnlichen Versuch hatte bereits v. Rušnov gemacht.

3. *b*-Estersäure (Schmelzpunkt 116°) wurde im Ölbad bei 120° geschmolzen, auf 138° erhitzt, mit Estersäure vom Schmelzpunkt 140 bis 142° geimpft und auf 130° abgekühlt; es trat nicht Umlagerung sondern Verharzung ein.

4. 20stündiges Kochen mit absolutem Methylalkohol ließ die Estersäure vom Schmelzpunkt 140 bis 142° gleichfalls unverändert (Schmelzpunkt dann 138°, keine Schmelzpunkts-erniedrigung mit der ursprünglichen Substanz).

5. Jede der drei Estersäuren wurde mit Methylalkohol, der 1% HCl enthielt, 5 Stunden gekocht, dann die Lösung im Vakuum zur Trockene verdampft. Das Ergebnis war:

Schmelzpunkt vor der Behandlung . . .	146—147°	140—142°	116°
» nach »	142—145	138—139	105—110°
Mischschmelzpunkt . . . . .	144—147	138—140	109—112

Das Produkt aus der Estersäure 116° war aus Benzol umkristallisiert worden. Hierdurch war etwas Schmiere und eine Spur einer in Benzol schwer löslichen Substanz (Nitrohempin-säure?) entfernt worden.