

# Zur Kenntnis der Gentisinsäure (2,5-Dioxybenzencarbonsäure (1)) und einiger ihrer Derivate

von

**Franz v. Hemmelmayr.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1909.)

Die vorliegende Untersuchung wurde vorwiegend zu dem Zwecke angestellt, um den Einfluß der Stellung bereits vorhandener Substituenten auf den Eintritt neuer Substituenten im speziellen Falle der Dioxybenzoesäuren festzustellen.

Von den substituierten Dioxybenzoesäuren sind die Brom- und die Nitroderivate am eingehendsten untersucht, und wurde deshalb auch die Einwirkung von Brom und Salpetersäure auf die Gentisinsäure, von der solche Derivate bisher noch nicht bekannt waren, in erster Linie ins Auge gefaßt.

Die Einwirkung des Broms auf die Gentisinsäure in ätherischer Lösung führt zunächst zur Bildung einer Monobromgentisinsäure; überschüssiges Brom bewirkt unter Abspaltung der Carboxylgruppe die Entstehung von Bromanil. Eine Dibromgentisinsäure oder sonst eine höher bromierte Gentisinsäure konnte trotz vielfacher Versuche nicht erhalten werden.

Die Gentisinsäure unterscheidet sich dadurch wesentlich von den anderen, bisher auf ihr Verhalten gegen Brom untersuchten Dioxybenzoesäuren. (Mit Ausnahme der Gentisinsäure und der 2,3-Dioxybenzencarbonsäure (1) sind von allen Dioxybenzoesäuren Bromderivate dargestellt worden.)

So liefern die 2,4-Dioxybenzencarbonsäure<sup>1</sup> und die 2,6-Dioxybenzencarbonsäure<sup>2</sup> ein Mono- und ein Dibromsubstitutionsprodukt, die Protokatechusäure<sup>3</sup> und die  $\alpha$ -Resorcylsäure<sup>4</sup> ein Mono- und ein Tribromsubstitutionsprodukt. (Bei der  $\alpha$ -Resorcylsäure ist übrigens auch ein Dichlorsubstitutionsprodukt bekannt.)

Zur näheren Charakterisierung der bei der Bromierung der Gentisinsäure erhaltenen Monobromgentisinsäure wurden zunächst einige ihrer Salze (Barium- und Silbersalz) und ihr Methylester dargestellt.

Ferner wurde die Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat, beziehungsweise Jodmethyl und Natriumhydroxyd und die von höheren Temperaturen bei Gegenwart von Wasser untersucht.

Jodmethyl liefert beim Erhitzen mit Bromgentisinsäure und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung bloß Monomethylätherbromgentisinsäure, selbst wenn ein großer Überschuß von Jodmethyl und mehr als die berechnete Menge Natriummethylat verwendet wird.

In Analogie mit dem ähnlichen Verhalten der Gentisinsäure<sup>5</sup> muß angenommen werden, daß das in Metastellung zur Carboxylgruppe befindliche Hydroxyl methyliert wurde.

Wurde an Stelle des Natriummethylats aber eine methylalkoholische Lösung von Natriumhydroxyd verwendet, so gelang es auch die zweite Hydroxylgruppe zu methylieren. Vollständig verlief die Reaktion aber auch in diesem Falle nicht — trotzdem ein großer Überschuß an Jodmethyl angewendet wurde —, denn es war eine nicht unbedeutende Menge der Monomethyläthersäure entstanden. Immerhin ist es bemerkenswert, daß die vollständige Methylierung hier wenigstens teilweise gelang, was bei der Gentisinsäure auf

---

<sup>1</sup> Zehenter, Monatshefte für Chemie, 2, 480; 8, 293.

<sup>2</sup> Senhofer, Wiener Akademieberichte (1879) 80.

<sup>3</sup> Zincke und Franke, Liebig's Annalen, 293, 181.

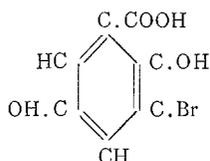
<sup>4</sup> Barth und Senhofer, Liebig's Annalen, 164, 115; *ibid.* 159, 225.

<sup>5</sup> Auch bei der  $\beta$ -Resorcylsäure wird das in Orthostellung zur Carboxylgruppe befindliche Hydroxyl durch Jodmethyl und Natriumhydroxyd nicht methyliert.

diesem Wege nicht möglich war;<sup>1</sup> übrigens führte bei der Gentisinsäure auch Dimethylsulfat<sup>2</sup> nur bei einem Teile der Substanz vollständige Methylierung herbei.

Die Einwirkung von höheren Temperaturen (160°) bei Gegenwart von Wasser bewirkte die Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung von Bromhydrochinon.

Zur Aufklärung der Konstitution der Säure ist diese Reaktion nicht verwendbar, da es nur ein Bromhydrochinon gibt. Es muß deshalb auf anderem Wege versucht werden, die Stellung des Bromatoms im Molekül zu ermitteln. Da das Brom gewöhnlich in Metastellung zur Carboxylgruppe tritt, so kann aber jetzt schon die Formel



als die wahrscheinlichste bezeichnet werden.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Gentisinsäure bewirkt Oxydation unter Bildung von Oxalsäure. Nur bei Verwendung von sehr stark verdünnter Salpetersäure konnte neben Oxalsäure auch eine geringe Menge einer stickstoffhaltigen Verbindung erhalten werden, für die mit großer Wahrscheinlichkeit die Zusammensetzung einer Mononitrogentisinsäure festgestellt werden konnte.

Auch von der Bromgentisinsäure,<sup>3</sup> sowie der Diacetylgentisinsäure, die zu diesem Zwecke eigens dargestellt wurde, konnte ein Nitroderivat mittels Salpetersäure nicht erhalten werden, da auch hier Oxydation eintrat.

Ebenso resultatlos verliefen Versuche, die Gentisinsäure in anderen Lösungsmitteln als Wasser durch Einwirkung von Salpetersäure zu nitrieren.

<sup>1</sup> Kostanecky und Tambor, Monatshefte für Chemie, 16, 920.

<sup>2</sup> C. Graebe und E. Marto, Liebigs Annalen, 340, 213 bis 221.

<sup>3</sup> Mit der Untersuchung eines Oxydationsproduktes der Bromgentisinsäure, das bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht, bisher aber leider nur in schlechter Ausbeute erhalten wurde, bin ich derzeit beschäftigt.

## Experimenteller Teil.

### Einwirkung von Brom auf Gentsinsäure.

10 g Gentsinsäure wurden in 70  $cm^3$  Äther gelöst und hierauf allmählich 5  $cm^3$  Brom zugesetzt. Der nach dem Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand hinterläßt beim Digerieren mit kaltem Alkohol eine geringe Menge eines gelben Rückstandes (zirka 1 g) *A*, während sich aus der alkoholischen Lösung beim Abdestillieren des Alkohols fast farblose Krystalle *B* ausscheiden.

### Untersuchung der gelben Krystalle *A*.

Der gelbe Rückstand *A* gibt beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol prachtvoll goldglänzende Schuppen, die beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen bei 300° schmelzen; infolge der starken Flüchtigkeit der Substanz ist der Schmelzpunkt nur schwierig genau zu beobachten. Die Substanz ist in Wasser vollkommen unlöslich, in heißem Alkohol ziemlich, in kaltem nur schwer löslich, ziemlich reichlich löslich in heißem Eisessig.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

- I. 0·1995 g bei 105° getrocknete Substanz lieferten 0·3555 g AgBr.  
 II. 0·2092 g bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·0026 g H<sub>2</sub>O und 0·1332 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

|         | Gefunden | Berechnet für<br>C <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> |
|---------|----------|----------------------------------------------------------------|
| Br..... | 75·83    | 75·47                                                          |
| H.....  | 0·14     | 0·00                                                           |
| C.....  | 17·36    | 16·98                                                          |

Die Substanz ist demnach Bromanil.

### Untersuchung der Krystalle *B*.

Die nach Abdestillieren des Alkohols zurückbleibenden, fast farblosen Krystalle *B*, wurden nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser (anfangs unter Zusatz von

Tierkohle) in Form weißer Nadeln erhalten, die bei 238° schmolzen.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

- I. 0·3124 g bei 105°<sup>1</sup> getrocknete Substanz gaben 0·2537 g AgBr.  
 II. 0·2075 g bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·0435 g H<sub>2</sub>O und 0·2735 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

|         | Gefunden | Berechnet für<br>C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> BrO <sub>4</sub> |
|---------|----------|-----------------------------------------------------------------|
| Br..... | 34·56    | 34·33                                                           |
| H.....  | 2·33     | 2·15                                                            |
| C.....  | 35·95    | 36·05                                                           |

Die Verbindung hat demnach die Zusammensetzung einer Monobromgentisinsäure. Die Monobromgentisinsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, ebenso in Eisessig, in Alkohol, Äther und Aceton schon in der Kälte sehr leicht, in Benzol selbst in der Hitze sehr schwer löslich. Zur Krystallisation eignen sich besonders Wasser und Eisessig (Nadeln!). Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Farbenreaktion.

### Salze der Monobromgentisinsäure.

Bariumsalz. Zur Darstellung dieses Salzes wurde die heiße wässrige Lösung der Säure mit Bariumcarbonat neutralisiert und die filtrierte Flüssigkeit im Vakuum verdunstet.

Es schieden sich schwach rötlich gefärbte Schuppen aus, die schon in kaltem Wasser ziemlich löslich sind und auch von Alkohol gelöst werden.

---

<sup>1</sup> Je nach der Temperatur, bei der die Ausscheidung stattfindet, und der Konzentration der Lösung erhält man die Verbindung entweder wasserfrei oder mit Krystallwasser. Jedenfalls existieren verschiedene Krystallwasserverbindungen, die sich auch miteinander ausscheiden, da einheitliche Substanzen meist nicht erhalten werden konnten. (Gefundene Wassermenge: 13·53%, 11·1%, 5·54%, berechnet für 1 Mol. H<sub>2</sub>O 7·16%, für 2 Mol. H<sub>2</sub>O 13·39%.) Aus konzentrierter Lösung krystallisierte die Säure wasserfrei.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0·3917 g lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0·0520 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·3838 g lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0·0513 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0·3325 g bei 140° getrocknetes Salz gaben 0·1334 g BaSO<sub>4</sub>.  
 IV. 0·2387 g lufttrockenes Salz gaben 0·0810 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

|                            | Gefunden |       |       |       | Berechnet für                                                                                                                                        |       |
|----------------------------|----------|-------|-------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
|                            | I.       | II.   | III.  | IV.   | C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ba+5H <sub>2</sub> O; C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ba |       |
| Ba . . . . .               | —        | —     | 23·62 | 19·98 | 19·88                                                                                                                                                | 22·85 |
| H <sub>2</sub> O . . . . . | 13·28    | 13·36 | —     | —     | 13·02                                                                                                                                                | —     |

Silbersalz. Die alkoholische Lösung der Monobrom-  
 gentisinsäure gibt mit einer alkoholischen Silbernitratlösung  
 eine Ausscheidung feiner farbloser Nadeln, die aus dem Silber-  
 salze dieser Säure bestehen, wie die folgende Analyse<sup>1</sup>  
 beweist.

0·1835 g trockenes Salz gaben 0·1001 g AgBr.<sup>2</sup>

In 100 Teilen:

|              | Gefunden | Berechnet für                                     |
|--------------|----------|---------------------------------------------------|
|              |          | C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> BrO <sub>4</sub> Ag |
| Ag . . . . . | 31·35    | 31·76                                             |

An Stelle der alkoholischen kann auch wässrige Silber-  
 nitratlösung benützt werden, doch erhält man dann undeutliche  
 Krystalle; die Zusammensetzung des Niederschlages ist, wie  
 die Analyse zeigt, die gleiche:

0·2900 g exsikkatortrockene Substanz gaben 0·1212 g AgCl.

In 100 Teilen:

|              | Gefunden | Berechnet für                                     |
|--------------|----------|---------------------------------------------------|
|              |          | C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> BrO <sub>4</sub> Ag |
| Ag . . . . . | 31·45    | 31·76                                             |

Das Silbersalz schwärzt sich beim Erhitzen mit Wasser.

<sup>1</sup> Zur Analyse wurde das Salz mit Wasser übergossen, Salpetersäure zu-  
 gesetzt, auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt und dann mit Salzsäure  
 gefällt.

<sup>2</sup> Da es nicht ausgeschlossen schien, daß durch die Behandlung mit  
 Salpetersäure infolge von Oxydation der Substanz Bromwasserstoff frei wird,  
 wurde eine Fällung mit dieser Säure vorgenommen.

### Methylester der Monobromgentisinsäure.

3 g Monobromgentisinsäure wurden in Methylalkohol gelöst, bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet, und hierauf in Wasser gegossen. Die ausgeschiedenen, aus glänzenden schmalen Blättern bestehenden Krystalle<sup>1</sup> wurden aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 135°.

Eine Brombestimmung lieferte folgendes Resultat:

0·2890 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten 0·2211 g AgBr.

In 100 Teilen:

|          | Gefunden | Berechnet für<br>C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> BrO <sub>4</sub><br>(Methylester) |
|----------|----------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Br. .... | 32·55    | 32·39                                                                            |

Der Bromgentisinsäuremethylester ist in Kalilauge mit gelber Farbe löslich und löst sich auch in Natriumcarbonat allmählich auf.

Auf heißem Wasser schmilzt die Substanz, ohne sich in größerer Menge zu lösen.

In Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol ist der Ester schon in der Kälte leicht löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung.

### Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf Bromgentisinsäure (bei Gegenwart von Methylalkohol).

3 g Bromgentisinsäure wurden mit Natriummethylat (enthaltend 1·5 g Na), 7 g Jodmethyl und etwas Methylalkohol 3 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Wasser versetzt, wobei die ausgeschiedenen Salze in Lösung gingen und nadelförmige Krystalle zur Ausscheidung gebracht wurden. Die Abscheidung wurde abgesaugt mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser fraktioniert umkrystallisiert. Die dabei erhaltenen

<sup>1</sup> Aus der Mutterlauge konnte etwas unveränderte Bromgentisinsäure erhalten werden.

Fractionen zeigten alle nahezu den gleichen Schmelzpunkt und konnten durch nochmaliges Umkrystallisieren rein erhalten werden; der Schmelzpunkt lag nun bei 194°.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0·2538 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz (kein Verlust beim Trocknen!) gaben 0·1944 g AgBr.

In 100 Teilen:

|          | Gefunden | Berechnet für<br>$C_8H_7BrO_4$ |
|----------|----------|--------------------------------|
| Br ..... | 32·59    | 32·39                          |

Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel (im Pregl'schen Apparat) lieferte folgendes Resultat:

0·3077 g Substanz gaben 0·3166 g AgJ.

In 100 Teilen:

|                 | Gefunden | Berechnet für<br>1 O. $CH_3$<br>$C_8H_7BrO_4$ |
|-----------------|----------|-----------------------------------------------|
| O. $CH_3$ ..... | 13·58    | 12·55                                         |

Die Verbindung besitzt demnach die Zusammensetzung einer Monomethylätherbromgentisinsäure. Die Verbindung ist in Wasser in der Kälte fast unlöslich und auch bei Siedehitze ziemlich schwer löslich, von Alkohol, Äther und Eisessig wird sie schon in der Kälte reichlich aufgenommen, Benzol löst erst bei höherer Temperatur merkliche Mengen auf; Kalilauge und Natriumcarbonat lösen mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt. Zehnprozentige Kalilauge führte auch bei längerem Kochen keine Veränderung herbei.

### Bariumsalz der Monomethylätherbromgentisinsäure.

2 g Monomethylätherbromgentisinsäure wurden in Ammoniak unter gelindem Erwärmen gelöst, die Lösung zur Trockne auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand in heißem Wasser gelöst und mit warmer Bariumchloridlösung versetzt. Beim Erkalten schieden sich federartig gruppierte

Krystallnadeln aus, deren Analyse zu folgenden Resultaten führte:

- I. 0·1410 g lufttrockene Substanz gaben bei 120° 0·0143 g Wasser ab.  
 II. 0·2120 g bei 120° getrocknetes Salz gaben 0·0767 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

|                       | Gefunden |       | Berechnet für                                                                       |                                                                   |
|-----------------------|----------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
|                       | I        | II    | (C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> BrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ba+4H <sub>2</sub> O | (C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> BrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Br |
| H <sub>2</sub> O..... | 10·14    | —     | 10·27                                                                               | —                                                                 |
| Ba.....               | —        | 21·30 | —                                                                                   | 21·83                                                             |

Die wässrige Lösung des Bariumsalzes gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Um zu sehen, ob es nicht doch möglich wäre, auch das Wasserstoffatom der zweiten Hydroxylgruppe durch Behandlung mit Natriummethylat und Jodmethyl durch Methyl zu ersetzen, wurde bei einem neuen Versuch ein großer Überschuß an Jodmethyl (16 g für 3 g Säure) und Natriummethylat (1·5 g Natrium statt der für drei Wasserstoffatome berechneten Menge = 0·89 g) angewendet. Das Hauptreaktionsprodukt bestand aber auch in diesem Falle aus der Monomethylätherbromgentisinsäure. Es waren zwar geringe Mengen niedriger schmelzender Substanzen (weniger als 0·1 g) erhalten worden, ihre Menge war aber so klein, daß sie für den Verlauf der Reaktion ohne Bedeutung ist.

### Einwirkung von Jodmethyl und Natriumhydroxyd (in methylalkoholischer Lösung) auf Bromgentisinsäure.

3 g Bromgentisinsäure wurden mit überschüssigem Natriumhydroxyd (in Methylalkohol gelöst) und 16 g Jodmethyl 3 Stunden im Rohre auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt einige Zeit stehen gelassen, worauf die zur Ausscheidung gekommenen Krystalle abgesaugt wurden.

Die Krystalle schmolzen beim Kochen mit Wasser zu einem Öl, das nur sehr schwer in Lösung ging. Als der größte

Teil gelöst war,<sup>1</sup> wurde abfiltriert und erkalten gelassen. Es schieden sich büschelförmig gruppierte Nadeln aus, die in Soda leicht löslich waren, eine blaue Eisenreaktion gaben und bei 120° zu schmelzen begannen. Das Verhalten beim Schmelzen bewies, daß die Substanz nicht einheitlich war. Da die ziemlich gleichen Löslichkeitsverhältnisse der Komponenten bei der verhältnismäßig geringen Substanzmenge eine Trennung durch Umkrystallisieren nicht gestattete, wurde die Trennung mittels der Barytsalze durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde in Ammoniak gelöst, die stark verdünnte ammoniakalische Lösung zum Sieden erhitzt und mit Bariumchloridlösung versetzt; beim Erkalten schieden sich feine büschelförmig gruppierte Nadeln aus, deren Analyse zu folgenden Zahlen führte:

- I. 0·1740 g lufttrockene Substanz verloren bei 120° 0·0178 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1564 g bei 120° getrocknete Substanz lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·0578 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

|                            | Gefunden |       | Berechnet für                                                                       |                                                                   |
|----------------------------|----------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
|                            | I        | II    | (C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> BrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ba+4H <sub>2</sub> O | (C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> BrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ba |
| H <sub>2</sub> O . . . . . | 10·23    | —     | 10·27                                                                               | —                                                                 |
| Ba . . . . .               | —        | 21·76 | —                                                                                   | 21·83                                                             |

Es lag demnach das Bariumsalz der Monomethylätherbromgentisinsäure vor, was auch daraus hervorging, daß durch Zersetzen mit Salzsäure die freie Säure vom Schmelzpunkte 194° erhalten wurde.

Das Filtrat vom ausgeschiedenen Bariumsalze wurde mit Salzsäure zersetzt, wodurch eine aus feinen Nadeln bestehende Fällung entstand. Die Nadeln zeigten den scharfen Schmelzpunkt 122° und gaben in alkoholischer Lösung nur eine schwache Färbung (blaugrün) mit Eisenchlorid. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge blieben sie unverändert.

Eine Methoxybestimmung nach Zeisel gab folgendes Resultat:

<sup>1</sup> Die geringe Menge öligen Rückstandes reichte zur Untersuchung nicht aus.

0·2061 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·3265 g Silberjodid.

In 100 Teilen:

|                         | Gefunden | Berechnet für<br>2 O·CH <sub>3</sub> in<br>C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> BrO <sub>4</sub> |
|-------------------------|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| O·CH <sub>3</sub> ..... | 20·91    | 23·75                                                                                     |

Der etwas zu kleine Wert für die Methoxylmenge legte die Vermutung nahe, daß der offenbar vorhandenen Dimethylätherbromgentsinsäure etwas Monomethyläthersäure beigemengt sei. Es wurde deshalb in einer anderen Probe derselben Substanz, die zur Methoxylbestimmung verwendet worden war, der Bromgehalt bestimmt.

0·0948 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·0681 g AgBr.

In 100 Teilen:

|         | Gefunden | Berechnet für<br>C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> BrO <sub>4</sub> |
|---------|----------|-----------------------------------------------------------------|
| Br..... | 30·57    | 30·65                                                           |

Die Substanz war demnach reine Dimethylätherbromgentsinsäure.

Um die Ursache des Fehlers bei der Methoxylbestimmung zu finden, wurde der Inhalt des Methoxylbestimmungskölbchens mit SO<sub>2</sub> entfärbt und hierauf mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ einen Rückstand, aus dem durch Krystallisation aus Wasser auch Krystalle vom Schmelzpunkte 192° gewonnen werden konnten (Monomethylätherbromgentsinsäure!); die Methoxylbestimmung war also vor vollständiger Abspaltung des Methoxyls <sup>1</sup> beendet worden.

### Einwirkung höherer Temperaturen auf Bromgentsinsäure bei Gegenwart von Wasser.

3 g Bromgentsinsäure wurden mit 13 cm<sup>3</sup> Wasser 2 Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde über

<sup>1</sup> Auch bei der Entmethylierung der Dimethyläthergentsinsäure mit Chlorwasserstoff im Einschlußrohr fanden C. Graebe und E. Marto (l. c.) nach längerer Einwirkung noch Monomethyläthersäure.

die Spitze des Einschlußrohres ein Kautschukschlauch gezogen, der mit einem Gasleitungsrohre verbunden war, das in klares Barytwasser tauchte. Beim Abbrechen der Spitze entwich unter starkem Druck ein Gas, das sich durch seine Reaktion auf Barytwasser als Kohlendioxyd erwies. Der dunkel gefärbte Rohrinhalt wurde von einer Spur ungelöster Substanz abfiltriert, mit Tierkohle gekocht und dann bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen gelassen. Nach einiger Zeit schied sich noch etwas unveränderte Bromgentisinsäure aus, von der abfiltriert wurde. Dem Filtrat konnte durch Äther eine größere Menge einer in Wasser sehr leicht löslichen Substanz entzogen werden, die aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Man erhielt so blendend weiße Krystalle, die keine Eisenreaktion geben und bei  $110^{\circ}$  schmelzen. Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse weisen darauf hin, daß aus der Bromgentisinsäure unter Kohlendioxydabspaltung Bromhydrochinon entstanden war.

Wird die Bromgentisinsäure unter gewöhnlichem Druck mit Wasser, selbst unter Verwendung eines großen Überschusses, gekocht, so tritt selbst nach 24 Stunden keine nennenswerte Zersetzung ein, da fast das ganze Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen werden kann.

### Einwirkung von Salpetersäure auf Gentisinsäure.

Konzentrierte Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) wirkt so stürmisch auf Gentisinsäure ein, daß unter Umständen sogar Verkohlung beobachtet werden kann. Um die Einwirkung zu mäßigen, wurde die Säure in Eisessig gelöst, eine Lösung von Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) in Eisessig zugefügt und auf dem Wasserbade schwach erwärmt; auch in diesem Falle trat stürmische Entwicklung von Stickstoffdioxyd ein. Nach dem Verdunsten des Eisessigs bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleibt eine zähe, rotbraune Masse, in der farblose, prismatische Krystalle eingebettet sind. Die Krystalle wurden auf Ton gestrichen und dann aus Wasser umkrystallisiert. Sie zeigten die Reaktionen der Oxalsäure und auch deren Wassergehalt.

0.3659 g lufttrockene Substanz verloren über Schwefelsäure 0.1038 g Wasser.

In 100 Theilen:

|              | Gefunden | Berechnet für<br>$C_2H_2O_4 + 2H_2O$ |
|--------------|----------|--------------------------------------|
| $H_2O$ ..... | 28·37    | 28·57                                |

Da eine stärkere Verdünnung der eisessigsäuren Lösung nicht zum Ziele führte, vermutlich deshalb, weil beim Eindunsten (bei gewöhnlicher Temperatur!) die konzentrierter werdende Salpetersäure schließlich doch wieder Zersetzung herbeiführt, wurde verdünnte wässrige Salpetersäure angewendet. 5 g Gentisinsäure wurden mit 50  $cm^3$  Salpetersäure ( $d = 1·087$ ) auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt, nach Aufhören der schwachen Reaktion erkalten gelassen und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt hinterließ nur eine sehr geringe Menge Rückstand, die vermutlich Oxalsäure (Kalksalz!) war. Die ausgeätherte Flüssigkeit wurde durch Kochen mit Tierkohle aufgehellt und im Vakuum eingedunstet. Die sich schließlich ausscheidenden Krystalle enthalten Stickstoff, aber auch Oxalsäure. Trotz wiederholten Umkrystallisierens gelang die vollständige Trennung von der Oxalsäure nicht, da die Löslichkeiten der beiden Stoffe sehr ähnlich zu sein scheinen.

Da die Ausbeute eine so geringe war, daß die Reaktion ohnehin nicht zur Darstellung einer bestimmten Verbindung verwendet werden kann, habe ich mich begnügt festzustellen, wie weit die Nitrierung vor sich gegangen ist. Ich glaube dies auf folgende Weise mit einiger Sicherheit erreicht zu haben.

0·3200 g der mehrmals umkrystallisierten (bei 134 bis 135° schmelzenden) Substanz verloren über Schwefelsäure 0·0146 g an Gewicht (4·56%). Berechnet man die dieser Wassermenge entsprechende Menge Oxalsäure, so erhält man 0·0511 g Oxalsäure. Nun gaben 0·3042 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz 16·7  $cm^3$  feuchten N bei  $t = 20^\circ$ ,  $b = 738$  mm, entsprechend 6·09% N. Zieht man die entsprechende, aus obiger Zahl berechnete Oxalsäuremenge aber von der Substanz ab, so ergibt sich der Stickstoffgehalt der stickstoffhaltigen Verbindung zu 6·92%, während Mononitrogentisinsäure 7·04% Stickstoff erfordert.

Es ist demnach mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß bei der Nitrierung zunächst Mononitrogentisinsäure gebildet wird.

Abänderung der Mengenverhältnisse, der Dauer der Einwirkung und der Konzentration der Salpetersäure führte zu keinem besseren Resultat. Entweder wurde fast alle Gentsinsäure unverändert zurückgewonnen oder die Zersetzung war bis zur Bildung von Oxalsäure vorgeschritten.

Um die Auffassung, daß der Krystallwassergehalt lediglich auf Oxalsäure zurückzuführen sei, zu stützen, wurde bei einer Wiederholung des vorhin beschriebenen Versuches neben dem Krystallwasser auch die Oxalsäure direkt (als Kalksalz) bestimmt.

0·2640 g lufttrockene Substanz gaben über Schwefelsäure 0·0460 g Wasser ab, entsprechend 0·1610 g Oxalsäure. (Es war diesmal absichtlich weniger oft umkrystallisiert worden, um mehr Oxalsäure beigemischt zu erhalten und so die Analyse genauer zu machen.)

Die getrocknete Substanz wurde nun in Wasser gelöst, die gehörig verdünnte Lösung wie üblich mit Chlorcalcium gefällt und das Kalksalz durch Glühen in Calciumoxyd verwandelt. Es wurden so 0·0726 g CaO, entsprechend 0·1633 g Oxalsäure erhalten, was mit obiger Zahl in guter Übereinstimmung ist.

Bromgentisinsäure verhält sich gegen Salpetersäure insofern ähnlich wie Gentsinsäure, als auch hier kein reiner Nitrokörper isoliert werden konnte, sondern Oxydation stattfand. Auch Acetylierung der Hydroxylgruppe führte, wenigstens bei zwei von mir angestellten Versuchen, nicht zum Ziele.

Da das Acetylprodukt der Gentsinsäure noch unbekannt ist, seien seine Darstellung und seine Eigenschaften noch kurz angeführt.

#### **Acetylierung der Gentsinsäure.**

10 g Gentsinsäure wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat 3 Stunden gekocht. Die erkaltete Masse lieferte beim Eingießen in viel Wasser und nach längerem Stehen eine milchige Flüssigkeit,

die mit Äther extrahiert wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde mit Wasser gefällt, abfiltriert, der Rückstand nach dem Trocknen in Benzol gelöst und die benzolische Lösung mit Ligroin gefällt.

Der Niederschlag gab nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol farblose Krystalle, die bei 118 bis 119° schmolzen.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0·1646 g getrocknete Substanz gaben 0·0637 g H<sub>2</sub>O und 0·3335 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

|         | Gefunden | Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub><br>(Diacetylverbindung) |
|---------|----------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| H ..... | 4·29     | 4·20                                                                                 |
| C ..... | 55·25    | 55·46                                                                                |

---