

Über die Nitrierung der Hemipinsäure und ihrer Ester

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., und Alfons Klemenc.

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

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1910.)

Während früher aus der Hemipinsäure und ihren Estern durch Abspaltung von Kohlendioxyd immer nur Abkömmlinge der Protokatechusäure erhalten worden waren, bekamen Wegscheider und Strauch¹ bei der energischen Nitrierung der Hemipin-*a*-methylestersäure den Methylester einer Dinitro-dimethoxybenzoesäure, die bei der Eliminierung der Nitrogruppen eine von der Veratrumsäure verschiedene Säure gab. Insbesondere aber führte der Umstand, daß derselbe Ester nach Wegscheider und Müller² auch bei der Nitrierung des Opiansäure-*n*-methylesters entsteht,³ zu der Annahme, daß hier ein Abkömmling der benachbarten Dimethoxybenzoesäure vorliege. Dieser Schluß beruhte auf der Annahme, daß bei den erwähnten Nitrierungen keine Wanderung des am Carboxyl befindlichen Methyls eintrete. Um diesen Schluß zu stützen, war es von Wichtigkeit zu zeigen, daß die isomere Hemipin-*b*-methylestersäure bei der gleichen Behandlung einen Abkömmling der Protokatechusäure liefert. Diese Erwartung hat sich in

¹ Monatshefte für Chemie, 29, 561 (1908).

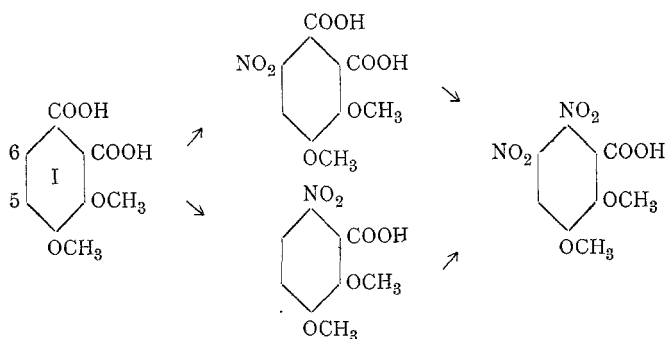
² Monatshefte für Chemie, 29, 717, 727 (1908).

³ Seither ist eine ähnliche Verdrängung der Aldehydgruppe durch die Nitrogruppe von Salway (Chem. Zentr., 1909, II, 810) beobachtet worden. Salway spricht sich gegen die Annahme aus, daß der Abspaltung der Aldehydgruppe ihre Oxydation zur Carboxylgruppe vorangehe. Doch bringt er keinen entscheidenden Beweis gegen diese Annahme bei. Vergl. übrigens Bistrzycki und Feilmann, Ber. D. ch. G., 43, 772 (1910).

der Tat erfüllt. Anschließend wurde auch die energische Nitrierung der freien Hemipinsäure und ihres Dimethylesters untersucht.

Ergebnis der Nitrierungsversuche. Die Hemipinsäure gibt nach Wegscheider und v. Rušnov¹ bei gelinder Nitrierung Nitrohemipinsäure und daneben in kleiner Menge eine bei 189° schmelzende Säure. Wir haben nun diese letztere Säure als 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure erkannt. Bei energischer Nitrierung entsteht sowohl aus diesen beiden Produkten der gelinden Nitrierung der Hemipinsäure als auch aus der Hemipinsäure direkt jene Säure, deren Methylester Wegscheider, Müller und Strauch aus der Hemipin-*a*-estersäure und aus Opiansäure-*n*-methylester erhalten hatten und die im freien Zustande von Wegscheider und Strauch² dargestellt wurde.

Es hat sich nunmehr ergeben, daß von den zwei Konstitutionsformeln, welche Wegscheider, Strauch und Müller als möglich erachtet hatten (5, 6- oder 4, 5-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure), die erstere zutrifft. Daneben wurde bei der energischen Nitrierung der Hemipinsäure in kleiner Menge eine zweite Dinitrodimethoxybenzoesäure unbekannter Stellung erhalten. Hiervon abgesehen, traten also bei der Nitrierung der Hemipinsäure folgende Vorgänge ein:



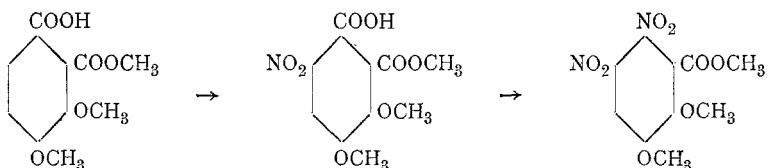
Die Hemipin-*a*-methylestersäure gibt nach Wegscheider, v. Rušnov und Strauch³ bei gelinder Nitrierung die

¹ Monatshefte für Chemie, 29, 546 (1908).

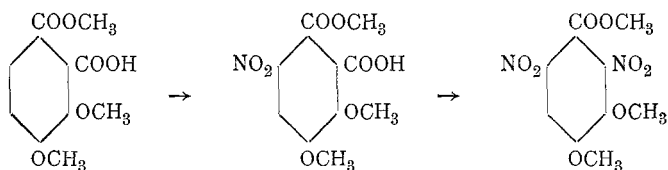
² Monatshefte für Chemie, 29, 562 (1908).

³ Monatshefte für Chemie, 29, 554, 564 (1908).

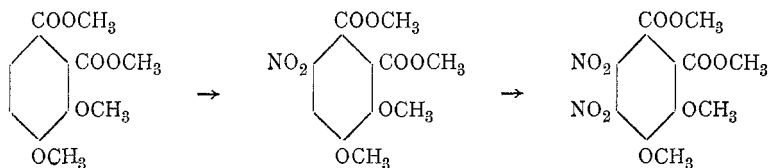
entsprechende Nitrohemipinestersäure, bei energischer Nitrierung dagegen den Methylester der 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäure:



Die Hemipin-*b*-methylestersäure gibt nach Wegscheider und v. Rušnov¹ bei gelinder Nitrierung ebenfalls die zugehörige Nitrohemipinestersäure. Im folgenden wird gezeigt, daß sie bei energischer Nitrierung 2,6-Dinitroveratrum säuremethylester liefert:



Auch beim Hemipinsäuredimethylester bildet die Veresterung des Carboxyls einen ausreichenden Schutz gegen Kohlendioxydabspaltung bei der Nitrierung. Daher gelang es auf diesem Wege, die noch unbekannt Dinitrohemipinsäure zu erhalten:



Somit hat sich in allen Fällen das methylierte Carboxyl als bei der Nitrierung sehr widerstandsfähig erwiesen, wenn auch immerhin Nebenprodukte entstanden sind, die wahrscheinlich der Verseifung und Kohlendioxydabspaltung ihre Bildung verdanken.

¹ Monatshefte für Chemie, 29, 553 (1908).

Jedenfalls kann aber gesagt werden, daß bei der Nitrierung eine Wanderung der an Carboxyl gebundenen Methylene nicht eintritt. Man darf daher bei Konstitutionsermittlungen die Voraussetzung machen, daß bei Nitrierungen die veresterten Carboxyle ihre Stellung beibehalten, sofern sie nicht gänzlich abgespalten werden.

Die freien Carboxyle der Hemipinsäure und ihrer Ester-säuren bleiben nur bei Einführung einer Nitrogruppe erhalten. Bei Einführung der zweiten Nitrogruppe wird nicht der Wasserstoff in 5 (Formel I) ersetzt, sondern freies Carboxyl, gleichgültig in welcher Stellung, abgespalten. Bei der Nitrierung der freien Hemipinsäure wird nicht das sonst leichter abspaltbare Carboxyl in 2, sondern das Carboxyl in 1 abgespalten. Hierauf oder auf der Veresterung des Carboxyls in 2 beruht eben die Möglichkeit, von der Hemipinsäure zu Abkömmlingen der benachbarten Brenzkatechincarbonsäure zu gelangen.

Die Nitrierung der Hemipinsäure und ihrer Abkömmlinge entspricht durchwegs der Annahme, daß Methoxylgruppen auf die Stellung der neu eintretenden Substituenten größeren Einfluß nehmen als die Carboxyl- oder Nitrogruppe. Für die Hydroxylgruppe ist ein vorherrschender Einfluß wohl bekannt. Es ergibt sich also, daß die Methoxylgruppen sich von der Hydroxylgruppe in der Stärke der orientierenden Wirkung nicht wesentlich unterscheiden.

Da die Methoxylgruppen nicht durch die Nitrogruppen verdrängt werden können, können Nitrogruppen bei der Hemipinsäure nur in den Stellungen 1, 2, 5 und 6 eintreten. Die Methoxylgruppen begünstigen den Eintritt der Nitrogruppen in 1 und 6, die Carboxylgruppen in 5 und 6. Es muß also zunächst überwiegend Nitrierung in 6 eintreten, da die Nitrierung in 1 nur unter Abspaltung der Carboxylgruppe möglich ist und in 6 die Wirkung einer Methoxylgruppe durch die einer Carboxylgruppe verstärkt wird. Indes bewirkt die zweite Methoxylgruppe immerhin schon auch bei gelinder Nitrierung teilweise Verdrängung des Carboxyls in 1 durch die Nitrogruppe. Die Stellung 5, deren Nitrierung nur durch eine Carboxylgruppe begünstigt wird, bleibt frei.

Ganz ähnliche Betrachtungen lassen sich für die Nitrierung der Nitrohemipinsäure, 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure, der Ester der Hemipinsäure und der Nitrohemipin-*b* (2)-methylestersäure unter der Voraussetzung anstellen, daß die Wirkung der COOCH₃-Gruppen sich von der der Carboxylgruppen nicht wesentlich unterscheidet.

Nur die Nitrierung der Nitrohemipin-*a* (1)-methylestersäure wird nicht ausschließlich durch die Methoxygruppen bestimmt. Es sind nur die Stellungen 2 und 5 angreifbar, erstere unter Kohlendioxydabspaltung. Die *p*-Stellungen zu den Methoxygruppen sind durch unangreifbare Gruppen besetzt. Die Methoxygruppen können also nur noch zu *o*-Substitution Veranlassung geben, und zwar gerade in den beiden angreifbaren Stellen 2 und 5. Die Nitrierung in 5 wird außerdem durch eine Carboxylgruppe begünstigt, die in 2 durch die Nitrogruppe. Da nun die Nitrierung tatsächlich in 2 eintritt, ergibt sich, daß die Nitrogruppe kräftiger richtend wirkt als die Carboxylgruppe.

Konstitution der 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure. Sie ergibt sich aus folgenden Tatsachen:

1. Sie entsteht aus Hemipinsäure.

2. Sie ist von den drei möglichen Nitroveratrumsäuren verschieden.

3. Sie ist durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff nicht veresterbar.

4. Sie ist in 4-Nitrobrenzkatechin und dessen Äther (5-Nitroguajakol, 4-Nitroveratrol) überführbar.

Schon die Kombination zweier geeignet gewählter von diesen Tatsachen genügt, um die Stellung aller Substituenten festzulegen. Aus der Nichtveresterbarkeit folgt, daß die Carboxylgruppe zwei *o*-Substituenten hat. Zur Festlegung der Stellung der Carboxylgruppe und der übrigen Substituenten genügt dann entweder die Entstehung aus Hemipinsäure (da eine di-*o*-substituierte Säure nur herauskommen kann, wenn das Carboxyl 1 durch die Nitrogruppe verdrängt wird) oder die Überführbarkeit in 4-Nitroveratrol (weil nur die Einfügung des Carboxyls zwischen NO_2 und OCH_3 zu einer di-*o*-substituierten Säure führt). Die Konstitution folgt also auf zwei verschiedenen Wegen, die allerdings eine Beobachtung gemeinsam haben. Die Verschiedenheit von den drei Nitroveratrumsäuren bildet eine erwünschte Bestätigung dieses Ergebnisses. Die Konstitution der Säure ist also mit großer Sicherheit festgestellt.

Der Schluß auf die Konstitution der Säure aus den unter 3. und 4. angeführten Beobachtungen enthält keine Annahme über die Konstitution der Hemipinsäure. Die Bildung der 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure in Verbindung mit der Anhydridbildung der Hemipinsäure kann daher als ein neuer Beweis für die Konstitution der Hemipinsäure betrachtet werden. Für die Zuweisung einer unsymmetrischen Formel an die Hemipinsäure würde schon

der Nachweis genügen, daß die 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure von den drei Nitroveratrumsäuren verschieden ist.

Konstitution der 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäure. Der Schluß auf die Stellung des Carboxyls in dieser Säure, welcher von Wegscheider, Strauch und Müller gezogen worden war, ist durch den hier erbrachten Nachweis, daß bei der Nitrierung der isomeren Hemipinestersäuren isomere Dinitrodimethoxybenzoesäuren entstehen und daß überhaupt die veresterte Carboxylgruppe bei der Nitrierung sehr widerstandsfähig ist, gefestigt worden. Die Stellung des Carboxyls und der einen Nitrogruppe in 6 (für welche die genannten Autoren die Stellungen 4 und 6 offen gelassen hatten) folgt ferner daraus, daß die Säure aus 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure entsteht, die Stellung der anderen Nitrogruppen in 5, welche schon die genannten Autoren als sehr wahrscheinlich bezeichnet hatten, aus der Überführung der Nitrohemipinsäure in diese Dinitrodimethoxybenzoesäure.

Konstitution und Verhalten der 2,6-Dinitroveratrumsäure. Die Stellung des Carboxyls in dem durch Nitrierung der Hemipin-*b*-estersäure entstehenden Dinitroveratrumsäureester folgt aus der Bildungsweise (mit Rücksicht darauf, daß die isomeren Hemipinestersäuren isomere Dinitrosäuren geben) und unabhängig davon aus der Darstellung aus 6-Nitroveratrumsäureester. Die Stellung der einen Nitrogruppe in 6 ergibt sich ebenfalls aus der letztgenannten Bildungsweise und wohl auch daraus, daß die entsprechende Nitrohemipinestersäure fast sicher das Zwischenprodukt bei der Bildung aus der Hemipinestersäure ist.

Für die zweite Nitrogruppe bleiben die Stellungen 5 und 2 übrig. Die Entscheidung wurde durch die Untersuchung eines sehr merkwürdigen Verhaltens des Esters herbeigeführt. Er verhält sich nämlich wie der Ester einer zweibasischen Säure: er kann nur durch die berechnete Menge Kalilauge zu der zugehörigen Dinitroveratrumsäure verseift werden, liefert dagegen mit überschüssiger, wenn auch sehr verdünnter Kalilauge eine Dinitrodioxybenzoe monomethyläthersäure, deren Disilbersalz durch Jodmethyl wieder leicht in den ursprünglichen Ester verwandelt werden kann.

Diese Dinitrodioxybenzoemonomethyläthersäure hat sich nun als durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff nicht veresterbar erwiesen. Hieraus folgt, daß das Carboxyl zwei Ortho-substituenten hat und damit die Stellung 2 für die zweite Nitrogruppe.

Sie hat sich ferner als identisch erwiesen mit der Dinitromethylhypogallussäure, welche Matthiessen und Foster durch Nitrieren der Methylhypogallussäure (*i*-Vanillinsäure) erhalten hatten. Hierdurch ist die Stellung ihrer freien Hydroxylgruppe in 3 festgelegt. Diese Identität in Verbindung mit der Unveresterbarkeit genügt aber ferner schon ohne Heranziehung weiterer Beobachtungen, um die Stellung aller Substituenten in der Dinitro-*i*-vanillinsäure und damit auch in der Dinitroveratrumsäure zu erschließen. Somit kann die Konstitution dieser Säure als sicher festgestellt gelten.

Daß das Methoxyl in 3 das leicht verseifbare ist, bietet übrigens noch einen weiteren Grund, die eine Nitrogruppe in 2 anzunehmen. Die leichte Verseifbarkeit dieses Methoxyls und sein verhältnismäßig stark saurer Charakter machen es wahrscheinlich, daß es zu einer Nitrogruppe in *o*-Stellung steht. Daß die leichte Verseifbarkeit bloß auf dem Einfluß der *p*-ständigen Nitrogruppe und der dadurch ermöglichten Bildung eines *p*-chinoiden Stoffes beruhe, ist nicht wahrscheinlich, weil im 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäuremethylester bei der in gleicher Weise ausgeführten Verseifung¹ die Methoxyle mindestens ziemlich unangegriffen blieben. Wohl aber scheint das Zusammenwirken einer *o*- und *p*-ständigen Nitrogruppe (wie in den Pikrinsäureäthern) für das Zustandekommen der Leichtverseifbarkeit durch Alkalien erforderlich zu sein; denn der Dinitrohemipinsäuredimethylester, bei dem ein Methoxyl eine *o*-ständige, das andere eine *p*-ständige, aber keines eine *o*- und eine *p*-ständige Nitrogruppe hat, läßt sich zu Dinitrohemipinsäure verseifen.

Zur V. Meyer'schen Esterregel. Die Veresterung der 2, 6-Dinitro-*i*-vanillinsäure und der 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure mit Chlorwasserstoff und Methylalkohol ist nicht gelungen. Dagegen gab die 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure bei ähnlicher Behandlung eine wenn auch nur geringe Menge Ester. Da Methoxyl nicht zu den besonders stark »sterisch hindernden« Gruppen gehört, wäre dieses Ergebnis nicht besonders bemerkenswert, wenn nicht bei der um die Nitro-

¹ Wegscheider und Strauch, Monatshefte für Chemie, 29, 562 (1908).

gruppe in 5 ärmeren, aber bezüglich der Orthosubstituenten völlig gleichen 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure die Veresterung völlig ausgeblieben wäre. Es hat also der Eintritt der Nitrogruppe in 5 den Einfluß der doppelten *o*-Substitution etwas vermindert. Man sieht hier deutlich, daß es sich bei den »nicht veresterbaren« Säuren nur um Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit handelt. Bei der 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäure wirkt eben der beschleunigende Einfluß der zum Carboxyl *m*-ständigen Nitrogruppe dem verzögernden Einfluß der *o*-Substituenten genügend stark entgegen, so daß dies beim präparativen Arbeiten merkbar wird.

Versuche.¹

I. Nitrierung der Hemipin-*b*-methylestersäure.

Die zu den folgenden Versuchen notwendige Hemipin-*b*-methylestersäure wurde nach Wegscheider² dargestellt. Um eine größere Ausbeute an *b*-Ester zu erhalten, empfiehlt sich folgende Abänderung. Es wird reiner Methylalkohol mit HCl in der Kälte gesättigt; dann wird auf je 4 Gewichtsteile Alkohol 1 Gewichtsteil Hemipinsäure eingetragen und 36 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wird mehr als die Hälfte des Methylalkohols abdestilliert, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Äther hinterläßt ein Öl, welches mit nicht zu stark verdünntem Ammoniak bis zur bleibenden alkalischen Reaktion verrieben wird. Während des Verreibens scheidet sich der Neutralester ab, der von der ammoniakalischen Lösung abgesaugt wird. Die ammoniakalische Lösung gibt beim Ansäuern mit konzentrierter HCl ein bald erstarrendes Öl. Diese Ausscheidung und das durch Ausäthern des Filtrats gewonnene Produkt werden nach Wegscheider aus Benzol umkrystallisiert. Nach diesem Vorgang erhält man bis zu 80%₀ Hemipinsäure-*b*-methylester, der Rest ist größtenteils Neutralester.

2, 6-Dinitroveratrumsäuremethylester (2, 6-Dinitro-3, 4-dimethoxybenzoesäuremethylester).

Der Stoff entsteht bei der Nitrierung der Hemipin-*b*-methylestersäure mit rauchender Salpetersäure ohne Lösungsmittel bei höherer Temperatur; aus den schwer trennbaren Nebenprodukten der Reaktion konnten je nach Umständen

¹ Von A. Klemenc.

² Monatshefte für Chemie, 3, 365 (1882); 16, 88 (1895).

Nitrohemipin-*a*-methylestersäure oder Nitrohemipinsäure abgeschieden werden.

Für die Darstellung des Dinitroveratrumsäureesters eignet sich folgende Vorschrift: In 20 cm^3 Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·52), die auf 80 bis 90° erwärmt ist, werden innerhalb 10 Minuten 5 g fein gepulverte Hemipin-*b*-methylestersäure (Schmelzpunkt 137 bis 138°) in ganz kleinen Anteilen eingetragen. Es tritt sofort Lösung ein. Die Lösung wird noch eine halbe bis drei Viertel-Stunden bei 90° gehalten, dann abgekühlt und in 40 cm^3 kaltes Wasser gegossen. Hierbei entsteht eine weiße, gallertartige Fällung, die durch Umrühren krystallinisch wird. Zusatz von Kochsalz zum Filtrat verursacht bisweilen noch eine weitere Ausscheidung. Nach dem Abfiltrieren werden die Fällungen mit Wasser, dem tropfenweise Ammoniak hinzugefügt wird, bis zur bleibenden alkalischen Reaktion verrieben und das Ungelöste (ungefähr 1·2 g, Schmelzpunkt um 120°) aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Eine wesentlich bessere Ausbeute konnte nicht mit Sicherheit erreicht werden. Versuche, bei denen für 5 g Estersäure 30 cm^3 Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·49) angewendet und 5 bis 30 Minuten am kochenden Wasserbad erwärmt wurden, gaben zwar bisweilen bis 2 g rohen Neutralester, bisweilen aber viel schlechtere Ausbeuten.

Die ammoniakalischen Lösungen gaben beim Ansäuern meist geringe Niederschläge mit unscharf zwischen 130 und 150° liegenden Schmelzpunkten. Durch Auskochen mit Benzol konnte daraus als schwerlöslich Nitrohemipinsäure (Schmelzpunkt 154 bis 155°, Identifizierung durch den Mischschmelzpunkt) gewonnen werden. Wurde die Nitrierung bei 60 bis 65° ausgeführt, so war die Menge der sauren Substanzen beträchtlich (bis 2·8 g). Durch Umkrystallisieren aus Benzol konnte daraus Nitrohemipin-*a*-methylestersäure (Schmelzpunkt 148 bis 149°) erhalten werden, welche durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Durch weiteres Nitrieren kann man aus dem sauren Rohprodukt Dinitroveratrumsäureester erhalten; er entsteht also wahrscheinlich aus der Nitrohemipin-*b*-methylestersäure.

Die salpetersaure Mutterlauge gab an Äther Salpetersäure und organische Substanzen ab. Dampft man die ätherische Lösung völlig ab, so erhält man heftige Zersetzung unter Bildung roter Dämpfe. Wurde der Äther nur teilweise verdampft und dann über Ätzkali und Chlorcalcium verdunsten gelassen, so erhält man wechselnde Mengen (bis 0·9 g) schmieriger oder unscharf (zwischen 80 und 130°) schmelzender Substanzen, aus welchen reine Stoffe nicht gewonnen werden konnten. Ein Teil des Hemipinesters scheint total verbrannt zu werden.

Das in NH_3 unlösliche Nitrierungsprodukt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol feine, weiße, glänzende, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 136 bis $136\cdot5^\circ$, der sich auch beim Umkrystallisieren aus Benzol nicht änderte. Es ist in kaltem Methylalkohol mäßig, in heißem sehr leicht löslich.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz zeigten, daß ein Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester vorlag.

- I. $0\cdot2424\text{ g}$ gaben $0\cdot3707\text{ g CO}_2$, $0\cdot0738\text{ g H}_2\text{O}$.
- II. $0\cdot2381\text{ g}$ gaben $0\cdot3646\text{ g CO}_2$, $0\cdot0733\text{ g H}_2\text{O}$.
- III. $0\cdot2067\text{ g}$ gaben $19\text{ cm}^3\text{ N}_2$ über KOH (1 : 1) bei 23° C und 745 mm Hg .
- IV. $0\cdot2540\text{ g}$ gaben nach Zeisel $0\cdot6282\text{ g AgJ}$.

Gef. C I. $41\cdot71$, II. $41\cdot76$; H I. $3\cdot41$, II. $3\cdot44$; N $10\cdot20$, OCH_3 $32\cdot68\%$.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2 = \text{C}_7\text{HO}_5\text{N}_2(\text{OCH}_3)_3$ C $41\cdot94$, H $3\cdot52$, N $9\cdot79$, OCH_3 $32\cdot53\%$.

Durch Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure wird der Ester bei Zimmertemperatur und bei 100° nicht angegriffen.

Darstellung des Esters aus 6-Nitroveratrum-säuremethylester. Eine Weiternitrierung der freien 6-Nitroveratrum-säure ist, wie noch unten erwähnt wird, wiederholt mit negativem Ergebnis versucht worden, da CO_2 -Abspaltung eintritt. Es zeigte sich aber, daß der Ester der 6-Nitroveratrum-säure leicht weiternitriert werden kann.

$0\cdot6\text{ g}$ 6-Nitroveratrum-säuremethylester, welcher nach Tiemann und Matsmoto¹ hergestellt wurde, wurde in 3 g rauchende Salpetersäure ($1\cdot53$), die auf 90° erwärmt war, eingetragen. Nach 10 Minuten Stehen am kochenden Wasserbad wurde abkühlen gelassen und in Wasser gegossen. Die Wasserfällung wurde mit verdünntem Ammoniak verrieben, welches aber nur geringe Spuren löste. Dieser unlösliche Rückstand wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhielt lange Nadeln vom Schmelzpunkt 134 bis 135° ($0\cdot25\text{ g}$). Der Mischschmelzpunkt mit dem Dinitroester aus der Hemipin-*b*-methyl-estersäure war 134 bis 135° . Die beiden Stoffe sind also identisch.

In der Mutterlauge blieb ein Stoff vom Schmelzpunkt 98 bis 110° , der sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol nicht reinigen

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 132 (1878).

ließ. Er bestand aber in der Hauptsache ebenfalls aus 2, 6-Dinitroveratrum-säureester. Denn beim Verseifen mit Kalilauge gab er einen Stoff vom Schmelzpunkt 200° (unter starkem Aufschäumen), der ohne weitere Reinigung mit der Dinitroisovanillinsäure keine Schmelzpunktniedrigung gab.

2, 6-Dinitroisovanillinsäure.

10 cm^3 Wasser, in welche 1·5 g Dinitroveratrum-säureester (vom Schmelzpunkt 136 bis 137°) eingetragen wurden, werden zum Sieden erhitzt. Während des Siedens wird tropfenweise verdünnte Kalilauge eingetragen, bis die alkalische Reaktion bleibend und alles in Lösung gegangen ist. Man erhält so eine rote Lösung. Beim Ansäuern scheiden sich 1·1 g eines gelben, krystallinischen Stoffes vom Schmelzpunkt 204° ab. Durch Ausäthern der Mutterlauge erhält man noch etwas unreine Substanz (0·3 g, Schmelzpunkt 195°). Durch Umkrystallisieren aus Wasser wird der konstante Schmelzpunkt 206° erreicht. Einige Grade unter dem Schmelzpunkt tritt Braunfärbung ein. Beim Schmelzen findet heftige Zersetzung unter Ausstoßung eines braunen Dampfes statt.

Die Substanz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus mit einem Mol Wasser.

0·3221 g lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0216 g.

Gef. 6·71% H_2O , ber. für $C_8H_6O_3N_2 \cdot H_2O$ 6·53%.

Beim langsamen Verdunsten bilden sich große, wohl ausgebildete Krystalle. Die nicht zu verdünnte Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Fällung. In Benzol ist die Säure schwer löslich.

Bei der Verbrennung im offenen Rohr gelang es trotz Anwendung aller Vorsicht (Murrmann'sche Schiffchen u. dgl.) nicht, heftige Zersetzung zu vermeiden; infolge dessen sind die Kohlenstoffwerte zu niedrig gefunden. Doch folgt aus der Entstehung der Substanz, der Methoxylbestimmung, der Titration sowie aus der Analyse ihrer Abkömmlinge mit genügender Sicherheit die Formel einer Dinitro-*i*-vanillinsäure.

I. 0·3005 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3950 g CO_2 und 0·0639 g H_2O .

II. 0·2527 g gaben 0·3382 g CO_2 und 0·0554 g H_2O .

III. 0·2176 g getrockneter Substanz gaben bei der Methoxyl- und Methylimidbestimmung nach Herzig und Meyer 0·2125 g AgJ (davon bei der Methylimidbestimmung nur sehr wenig).

Gef. C I. 35·85, II. 36·51; H I. 2·38, II. 2·45; OCH₃ 12·90⁰/₁₀. Ber. für C₈H₆O₈N₂ = C₇H₃O₇N₂(OCH₃) C 37·20, H 2·35, OCH₃ 12·02⁰/₁₀.

Bei der Titration verhält sich die Säure zweibasisch.

0·2571 g bei 100° getrockneter Substanz verbrauchten 20·26 cm³ 0·09258-n-Kalilauge.

Äquivalentgewicht gef. 137, ber. für 1/2 C₈H₆O₈N₂ 129.

Eine Säure C₈H₆O₈N₂·H₂O ist von Matthiessen und Foster¹ durch Nitrierung der *i*-Vanillinsäure (Methylhypogallussäure) erhalten und als Dinitromethylhypogallussäure bezeichnet worden. In der uns zugänglichen Literatur ist kein Schmelzpunkt angegeben, wohl aber eine von v. Lang ausgeführte Krystallmessung. Hierdurch war es möglich zu zeigen, daß die Dinitromethylhypogallussäure mit der 2, 6-Dinitroisovanillinsäure identisch ist. Herr Hofrat V. v. Lang hatte die Güte, auch eine aus Wasser krystallisierte Probe der 2, 6-Dinitroisovanillinsäure aus Hemipin-*b*-methylestersäure (Schmelzpunkt 205°) zu untersuchen und teilt uns darüber folgendes mit:

»Dinitroisovanillinsäure ist formgleich mit Dinitromethylhypogallic acid, mit der sie auch dieselbe Ausbildung hat. Es wurden gemessen:

$$110.\bar{1}10 = 90^\circ 49' (91^\circ 2)$$

$$110.001 = 80^\circ - (80^\circ 4)$$

$$001.\bar{1}\bar{1}1 = 49^\circ 44' (49^\circ 40)$$

$$\bar{1}\bar{1}1.110 = 50^\circ 48' (50^\circ 16)$$

Die eingeklammerten Zahlen sind die für Dinitromethylhypogallic acid berechneten Werte.«

Daß in der Dinitroisovanillinsäure die beiden Orthostellungen zum Carboxyl Substituenten tragen, geht daraus hervor, daß die Säure durch Methylalkohol und Chlorwasserstoffgas nicht verestert wird.

¹ Jahresber. f. Ch. 1867, 520.

In die siedende Lösung der Säure in einem großen Überschuß von Methylalkohol wurde Chlorwasserstoff bis zur Sättigung und dann noch 3 Viertelstunden eingeleitet. Nach 24 stündigem Stehen wurde die Lösung auf 20 cm^3 für 1 g Säure eingengt, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der ölige Ätherrückstand erstarrte bald, schmolz dann bei 203 bis 204° und gab mit der Dinitro-*i*-vanillinsäure keine Schmelzpunktniedrigung.

Die Anwesenheit eines phenolischen Hydroxyls wurde durch Acetylierung nachgewiesen.

Silbersalze. Wird 1 Mol der Säure in wässriger Lösung mit 1 Mol Ammoniak und 1 Mol Silbernitrat versetzt, so fällt das Monosilbersalz als gelber, krystallinischer, beim Erwärmen verpuffender Niederschlag aus.

- I. 0·4292 g wurden mit verdünnter Kalilauge gekocht und das ausgeschiedene Ag_2O im Wasserstoffstrom reduziert, wodurch 0·1237 g Ag erhalten wurden. Aus der alkalischen Lösung konnte die Säure unzersetzt zurückgewonnen werden.
- II. 0·1710 g gaben in gleicher Weise 0·0499 g Ag.
Ag gef. I. 28·82, II. 29·18%; ber. für $C_8H_5O_3N_2Ag$ 29·56%.

Dagegen erhält man durch Auflösen der Säure in Ammoniak, Wegkochen des geringen Überschusses und Fällen der konzentrierten Lösung mit Silbernitrat einen roten Niederschlag. Er ist jedenfalls das Disilbersalz, wie aus der Einwirkung von Jodmethyl hervorgeht.

Überführung in 2,6-Dinitroveratrumsäuremethylester. Das rote Silbersalz wurde 14 Tage mit Jodmethyl stehen gelassen, dann das Jodmethyl verjagt. Durch Auskochen mit Benzol wurde ein Stoff vom Schmelzpunkt 126 bis 127° erhalten, der nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 136 bis 137° bildete und mit 2,6-Dinitroveratrumsäureester keine Schmelzpunktniedrigung gab.

2, 6-Dinitro-*i*-vanillinsäuremethylester.

Das Monosilbersalz der 2,6-Dinitroisovanillinsäure wurde 20 Tage mit Jodmethyl stehen gelassen. Dann wurde das Jodmethyl verdunstet, der Rückstand mit Benzol ausgekocht, die gelbe Lösung eingengt und mit Petroläther versetzt. Durch neuerliche Fällung aus Benzol mit Petroläther konnte der Schmelzpunkt

auf 149 bis 150° (nach vorhergegangenem Erweichen) gebracht werden. Indes war die Substanz noch nicht rein. Beim Auflösen in verdünntem Ammoniak blieb eine kleine Menge (wohl Dinitroveratrumsäureester) ungelöst. Der aus der ammoniakalischen Lösung durch Ansäuern ausgefällte Dinitro-*i*-vanillinsäureester schmolz bei 163 bis 164°. Er ist in heißem Wasser mäßig löslich und krystallisiert aus dieser Lösung wie auch beim langsamen Versetzen der benzolischen Lösung mit Petroläther in langen, gelben Nadeln. Von der isomeren 2, 6-Dinitroveratrumsäure unterscheidet er sich durch die Acetylierbarkeit und den Schmelzpunkt. Auch ergibt sich beim Mischen eine Schmelzpunkterniedrigung (bei Anwendung einer Probe vom Schmelzpunkt 163 bis 164° Mischschmelzpunkt 140 bis 165°). Er gibt keine Reaktion mit Eisenchlorid.

Die Analyse wurde mit noch nicht ganz reiner Substanz vom Schmelzpunkt 149 bis 150° ausgeführt und gab deshalb einen etwas zu hohen Methoxylgehalt.

0·1434 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·2680 g AgJ.

OCH₃ gef. 24·69 0/0; ber. für Dinitro-*i*-vanillinsäuremethylester C₉H₈O₃N₂ = C₇H₂O₆N₂(OCH₃)₂ 22·81 0/0; für Dinitroveratrumsäuremethylester C₁₀H₁₀O₃N₂ = C₇H₅O₅N₂(OCH₃)₃ 32·53 0/0.

Die Gegenwart eines phenolischen Hydroxyls folgt aus der Acetylierbarkeit. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure und Eingießen in Wasser wurden glänzende Blättchen erhalten, die nach Fällung aus Benzol mit Petroläther bei 126 bis 129° schmolzen und mit der unveränderten Substanz den Mischschmelzpunkt 116 bis 145° gaben.

Acetyl-2, 6-Dinitroisovanillinsäure.

1/2 g Dinitro-*i*-vanillinsäure (Schmelzpunkt 206°) wurde in 30 cm³ Essigsäureanhydrid eingetragen und ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugegeben. Es trat Lösung ein. Nach 12 Stunden wurde in Wasser gegossen, wobei jedoch keine krystallinische Ausscheidung eintrat. Nach vollständigem Zersetzen des Anhydrids wurden durch Ausäthern 0·48 g Substanz vom Schmelzpunkt 150° unter starkem Aufschäumen erhalten.

Dieselbe ist im Gegensatz zur angewendeten Säure in Benzol leicht löslich.

Das Acetylprodukt wurde durch Lösen in Benzol und Petrolätherfällung gereinigt. Man erhält so ein weißes Krystallmehl vom Schmelzpunkt 156° unter lebhaftem Aufschäumen.

0·2787 g Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel $10\cdot79\text{ cm}^3$ 0·09258-*n*-Kalilauge.

COCH_3 gef. $15\cdot42\%$; ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_9\text{N}_2 = \text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2(\text{COCH}_3)$ $14\cdot34\%$.

Die Acetyldinitro-*i*-vanillinsäure wird durch einstündiges Erwärmen mit Kalilauge auf 100° zu 2,6-Dinitroisovanillinsäure (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 204°) verseift.

2,6-Dinitroveratrumsäure.

Es wurden 1·19 g Dinitroveratrumsäuremethylester mit genau der berechneten Menge wässriger Kalilauge (auf 1 Mol Ester 1 Mol KOH) versetzt. Da in der Kälte nur sehr langsam eine Verseifung einzutreten schien, wurde bei 100° stehen gelassen. Nach 12 Stunden konnte noch deutlich alkalische Reaktion nachgewiesen werden. Der noch ungelöste Ester (0·3 g; Schmelzpunkt 137°) wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde nach dem Einengen auf 10 cm^3 mit Salzsäure versetzt, wobei sich ein voluminöser Niederschlag vom Schmelzpunkt 174 bis 182° (0·74 g) auszuscheiden begann. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man bis zentimeterlange gelbliche Nadeln, die bei 191° weich werden und bei 194 bis 195° schmelzen. Umkrystallisieren aus Benzol ändert den Schmelzpunkt ebenfalls nicht. Mit 2,6-Dinitroisovanillinsäure (Mischschmelzpunkt 182°) und mit der von Wegscheider und Strauch¹ dargestellten Dinitrodimethoxybenzoesäure (Mischschmelzpunkt 158 bis 166°) gibt sie Schmelzpunkt-erniedrigungen.

Die Substanz ist in Wasser in der Kälte wenig, leichter in der Kochhitze löslich, ziemlich schwer löslich in heißem Benzol. Sie gibt keine Eisenreaktion und kein unlösliches Kupfersalz.

¹ Monatshefte für Chemie, 29, 563 (1908).

0·2101 g (über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet) gaben 0·3063 g CO₂ und 0·0599 g H₂O.

Gef. C 39·76, H 3·19⁰/₁₀; ber. für C₉H₈O₈N₂ C 39·69, H 2·96⁰/₁₀.

Die Substanz ist nicht acetylierbar, enthält also kein phenolisches Hydroxyl.

0·15 g wurden mit einem großen Überschuß Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 12 Stunden stehen gelassen. Beim Eingießen in Wasser scheiden sich zum kleinen Teil weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 195 bis 196° ab. Die Mutterlauge gab beim Ausäthern einen Stoff, der nach dem Fällern aus Essigester mit Petroläther den Schmelzpunkt 190 bis 193° zeigte. Beide Teile erweisen sich durch Mischschmelzpunkte als unveränderte 2, 6-Dinitroveratrumsäure.

Die vorliegende Säure ist die erste bekannte Dinitroveratrumsäure. Zwar gibt Merck¹ an, daß durch Nitrierung der freien Nitroveratrumsäure leicht die Dinitroverbindung erhalten werden könne. Aber er gibt keinen Schmelzpunkt an und konnte stimmende Analysenwerte nicht erhalten. Tiemann und Matsumoto² haben dann gefunden, daß die Nitrierung der freien Nitroveratrumsäure unter Kohlendioxydabspaltung verläuft.

Die Säure ist wegen der Verschiedenheit der Methylester und der Mischschmelzpunkte verschieden von der von Wegscheider und Strauch dargestellten Dinitrodimethoxybenzoesäure und wohl auch von der wenig charakterisierten, in wässriger Lösung nicht sauer reagierenden Evernitinsäure (Dinitroevernitinsäure) von Hesse.³

II. Nitrierung des Hemipinsäuredimethylesters.

Der verwendete Hemipinsäuredimethylester wurde nach Wegscheider⁴ dargestellt.

Bei der Nitrierung mit Salpetersäure treten nacheinander zwei Nitrogruppen ein, so daß man den Dimethylester der 6-Nitrohemipinsäure und den der Dinitrohemipinsäure erhält.

¹ Ann. Chem. Pharm., 108, 59 (1858).

² Ber. Deutsch. ch. G., 9, 938 (1876).

³ Ann. Chem. Pharm., 117, 300 (1861).

⁴ Monatshefte für Chemie, 16, 88 (1895).

Kurze Einwirkung von Salpetersäure bei 50 bis 60° liefert ziemlich glatt den Nitrohemipinsäureester. Die zweite Nitrogruppe kann nur durch energische Nitrierung eingeführt werden.

6-Nitrohemipinsäuredimethylester.

10 g Hemipinsäureester wurden in ein mit 50 cm^3 rauchender Salpetersäure (1:50) beschicktes Becherglas, welches in ein Wasserbad von 50 bis 60° eintauchte, allmählich eingetragen und dann noch 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten und Eingießen in 70 cm^3 kaltes Wasser wurde so lange (ungefähr 6 Stunden) stehen gelassen, bis keine Ausscheidung mehr eintrat.

Der Niederschlag (10 g) schmolz bei 65 bis 98°. Er war in verdünntem Ammoniak größtenteils unlöslich. Das Ungelöste erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol als Nitrohemipinsäuredimethylester. Aus der ammoniakalischen Lösung wurden durch Ansäuern und Ausäthern 0.3 g einer Substanz gewonnen, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 176 bis 178° schmolz und 41.1% C, 3.4% H ergab. Ihre Natur wurde nicht aufgeklärt. Aus der salpetersauren Mutterlauge konnte neben geringen Mengen anderer Produkte durch Ausäthern, Schütteln der ätherischen Lösung mit Kalilauge, Verdunsten des Äthers und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Methylalkohol eine kleine Menge eines von Nitrohemipinsäureester wahrscheinlich verschiedenen Stoffes vom Schmelzpunkt 82 bis 83° gewonnen werden. Die Ausbeute an reinem Nitrohemipinsäureester betrug 80% des Gewichtes des angewendeten Esters.

Auch bei einstündigem Erhitzen mit Salpetersäure auf 50 bis 60° tritt in der Regel ganz überwiegend Nitrohemipinsäureester auf. Hierbei macht es keinen Unterschied, ob durch Luftdurchleiten entfärbte oder rote Salpetersäure angewendet worden ist. Nur einmal wurde aus unbekannter Ursache bei einstündigem Erhitzen mit gewöhnlicher Salpetersäure (1.49) auf 50 bis 60° in erheblicher Menge der Dinitroester erhalten.

Der Nitrohemipinsäuredimethylester erwies sich durch den Mischschmelzpunkt als identisch mit dem von Weg-

scheider und v. Rušnov¹ dargestellten. Den Schmelzpunkt (83 bis 84°) habe ich indes höher gefunden als v. Rušnov (77 bis 78°). Bei langsamem Verdunsten der methylalkoholischen Lösung bilden sich meßbare Krystalle, über welche Herr Hofrat V. v. Lang folgende Mitteilung zu machen die Güte hatte:

»Krystallsystem triklin. $a : b : c = 1 : 0.7192 : 0.6303$.

$$bc = 88^{\circ} 0' \quad 010.001 = 92^{\circ} 11'$$

$$ca = 88^{\circ} 56' \quad 001.100 = 91^{\circ} 22'$$

$$ab = 98^{\circ} 31' \quad 100.010 = 81^{\circ} 24'$$

Beobachtete Formen: 100, 001, 110, $\bar{1}10$, 201, 203, 111, $\bar{1}11$.

	Berechnet	Beobachtet
{ 100.110	48° 42'	*48° 42'
{ 110. $\bar{1}10$	71 15	71 15
{ $\bar{1}10$. $\bar{1}00$	60 3	*60 3
{ 100.201	38 15	37 40
{ 201.203	29 36	— —
{ 100.203	67 51	67 34
{ 203.001	23 31	23 52
{ 001. $\bar{1}00$	88 38	*88 38
{ 110.111	41 14	*41 14
{ 111.001	51 10	*51 10
{ 001. $\bar{1}\bar{1}0$	87 36	87 37
{ $\bar{1}10$. $\bar{1}11$	46 18	— —
{ $\bar{1}11$.001	44 45	— —
{ 001. $\bar{1}\bar{1}0$	88 57	— —
{ 100.111	60 5	60 7
{ 111. $\bar{1}11$	48 13	— —
{ $\bar{1}11$. $\bar{1}00$	71 42	— —
{ $\bar{1}10$.111	76 12	76 37
{ 111.201	38 5	38 2
{ 201. $\bar{1}\bar{1}0$	65 43	— —
111.203	38 49	39 20
110.203	77 1	77 17

Es lagen Proben von zwei verschiedenen Krystallisationen vor. Krystalle der einen Probe sind in der nachstehenden

¹ Monatshefte für Chemie, 29, 548 (1908).

perspektivischen Fig. 1 gezeichnet. Flächenreicher und besser zum Messen sind die der anderen Probe; die nachstehende Projektion (Fig. 2) gibt die Ansicht derselben von unten.

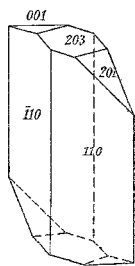


Fig. 1.

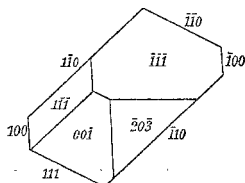


Fig. 2.

Die Flächen 201 und 203 sind parallel ihrer Schnittlinie gestreift, die Fläche $\bar{1}11$ ist schalig und konnte nur durch die Zonenverhältnisse bestimmt werden.«

Der Eintritt der Nitrogruppe hat die Symmetrie vermindert, denn der von R. Köchlin gemessene Hemipinsäuredimethylester¹ krystallisiert monoklin.

Die Analyse des Esters ergab:

I. 0·1985 g gaben 0·3488 g CO₂.

II. 0·2297 g gaben 0·4024 g CO₂, 0·0890 g H₂O.

Gef. C I. 47·92; II. 47·76; H II. 4·34₀/0; ber. für C₁₂H₁₃O₃N C 48·14, H 4·38₀/0.

Durch vorsichtige Verseifung (Kochen mit Wasser unter allmählichem Zusatz von Kalilauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion) wurde aus diesem Nitrohemipinester Nitrohemipinsäure (Schmelzpunkt 155 bis 156°) erhalten, welche mit einer Probe anderer Herkunft keine Schmelzpunkterniedrigung gab.

Dinitrohemipinsäuredimethylester.

5 g Hemipinsäuredimethylester wurden in 25 cm³ Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·52 bei 65° eingetragen, 3 Viertelstunden auf dieser Temperatur erhalten, dann noch 5 cm³ Salpetersäure hinzugefügt und nochmals eine Viertelstunde bei 65° gehalten. Das durch Fällung mit Wasser

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 90 (1895).

erhaltene Produkt gab durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol 0·4 g Dinitroester. Etwas besser ist die Ausbeute bei Hinzufügung einiger Tropfen Schwefelsäure. So wurden aus 4·5 g Hemipinsäureester 0·7 g Dinitroester und 2 g Mononitroester erhalten. Zur Trennung der beiden Stoffe ist Methylalkohol sehr geeignet; der Mononitroester ist in der Kälte löslicher. Die durch Wasser erhaltenen Fällungen sind bei Gegenwart erheblicher Mengen Dinitroester schleimig und schwer filtrierbar.

Etwas besser, aber noch wechselnder war die Ausbeute an Dinitroester bei der Nitrierung von fertigem Nitrohemipinsäuredimethylester. Wenn 5 g mit 25 cm^3 Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·51 eine Stunde bei 60° gehalten wurden, erhielt man im besten Fall 3·2 g Dinitroester, häufiger aber nur 1 g Dinitroester neben 2 g unverändertem Mononitroester. Da Nebenprodukte nur in geringer Menge gewonnen werden konnten, scheint ein erheblicher Teil der Substanz verbrannt zu werden. Der Nitrohemipinsäureester löst sich in Salpetersäure rasch, doch erheblich langsamer als der Hemipinsäureester.

Der Dinitrohemipinsäuredimethylester krystallisiert aus Methylalkohol in feinen, weißen Nadeln, welche bisweilen zentimeterlang werden, und schmilzt bei 120 bis 121°.

Für die Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

- I. 0·2410 g gaben 0·3706 g CO_2 , 0·0811 g H_2O .
 - II. 0·2749 g gaben 0·4200 g CO_2 , 0·0891 g H_2O .
 - III. 0·1776 g gaben nach Zeisel 0·4873 g AgJ.
 - IV. 0·1826 g gaben nach Zeisel 0·5008 g AgJ.
 - V. 0·2543 g gaben 19·5 cm^3 N über KOH (1 : 1) bei 18° und 745 mm.
- Gef. C I. 41·94, II. 41·66; H I. 3·77, II. 3·63; OCH_3 III. 36·25, IV. 36·24; N 8·82 $\frac{0}{10}$; ber. für $C_{12}H_{12}O_{10}N_2 = C_8O_6N_2(OCH_3)_4$ C 41·85, H 3·52, OCH_3 36·06, N 8·14 $\frac{0}{10}$.

Dinitrohemipinsäure.

4 g Dinitrohemipinsäuredimethylester wurden in Wasser eingetragen und am kochenden Wasserbad durch tropfenweisen Zusatz von Kalilauge verseift; ein neuer Zusatz erfolgte erst nach dem Aufhören der alkalischen Reaktion. Als die

alkalische Reaktion 2 Stunden bestehen blieb, was nach 14stündigem allmählichem Kalizusatz der Fall war, wurde mit konzentrierter Salzsäure allmählich stark angesäuert. Es trat Abscheidung eines pulverigen Stoffes ein (1.9 g), welcher schon fast reine Säure ist. Das Filtrat gab an Äther ein schweres, dickes Öl ab, welches in Benzol löslich und daraus durch Petroläther fällbar war.

Die Säure wurde behufs Reinigung in einem Gemisch von Äther und Benzol aufgelöst und durch teilweises Verdampfen des Äthers zum Krystallisieren gebracht. Sie bildet so ein weißes Krystallpulver, schmilzt bei 163° unter starkem Aufschäumen, ist in Aceton, Alkohol, Äther leicht, in Wasser ziemlich leicht, in Benzol und Petroläther fast gar nicht löslich.

0.2189 g vakuumtrockene Substanz gaben 0.3024 g CO₂, 0.0553 g H₂O.

Gef. C 37.68, H 2.83%; ber. für C₁₀H₈O₁₀N₂ C 37.96, H 2.55%.

Dinitrohemipinsäureanhydrid.

0.5 g Dinitrohemipinsäure wurden eine Stunde auf den Schmelzpunkt im CO₂-Strom erhitzt. Nach dem Erkalten kochte ich den Kolbeninhalt mit Benzol aus, in welchem das gebildete Produkt leicht löslich ist, während die angewendete Säure darin nicht löslich ist. Die benzolische Lösung wurde mit Petroläther versetzt. Es beginnen sich große Krystalle zu bilden, die sich anfangs etwas klebrig anfühlen. Nach 20tägigem Stehen über Schwefelsäure wurden sie vollständig fest. Schmelzpunkt 113 bis 114°. Die Analyse stimmt für Dinitrohemipinsäureanhydrid.

0.2308 g (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0.3384 g CO₂, 0.0441 g H₂O.

Gef. C 39.98, H 2.14%; ber. für C₁₀H₆O₉N₂ C 40.26, H 2.03%.

Durch Eindampfen des Anhydrids mit Wasser geht es wieder glatt in die Säure über (Schmelzpunkt 159 bis 160° unter Aufschäumen).

III. Nitrierung der Hemipinsäure.

Bei der Nitrierung der Hemipinsäure in Eisessiglösung haben Wegscheider und v. Rušnov¹ Nitrohemipinsäure

¹ Monatshefte für Chemie, 29, 546 (1908).

und daneben in kleiner Menge eine Säure vom Schmelzpunkt 190° erhalten. Seither sind im hiesigen Laboratorium mit dieser Säure gelegentlich auf Veranlassung des Herrn Prof. Wegscheider von den Herren P. v. Rušnov und E. Zerner noch unveröffentlichte kleine Versuche gemacht worden, die im folgenden mitgeteilt werden. Strauch¹ hat durch den Mischschmelzpunkt ihre Verschiedenheit von der aus Hemipin-*a*-methylestersäure erhaltenen Dinitrodimethoxybenzoesäure nachgewiesen. Ich habe die Säure näher untersucht, welche sich als 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure erwies, und habe außerdem die Hemipinsäure einer energischen Nitrierung unterworfen.

6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure.

Die Säure entsteht bei der Nitrierung der Hemipinsäure in Eisessig in geringer und schwankender Ausbeute. Wegscheider und v. Rušnov haben aus 10 g Hemipinsäure 1 g erhalten, E. Zerner² 0·5 g. Ein von mir nach der Vorschrift von Wegscheider und v. Rušnov angestellter Versuch gab 9·1 g rohe Nitrohemipinsäure und nur 0·2 g von der höher schmelzenden Säure. Ich habe daher versucht, die Ausbeute zu verbessern, jedoch nur mit geringem Erfolg.

Bei 4 stündigem Kochen der Lösung von 5 g Hemipinsäure in 30 g Pyridin und 25 g rauchender Salpetersäure wurden 3 g Hemipinsäure zurückgewonnen. Die Aufarbeitung geschah durch Alkalischemachen, Abdestillieren des Pyridins im Wasserdampf, Ansäuern und Ausäthern, die Identifizierung durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt. Nitrokörper wurden nicht isoliert.

Wurde gegenüber der Vorschrift von Wegscheider und v. Rušnov die Salpetersäuremenge verdoppelt und, statt die Temperatur 90 bis 100° einzuhalten, zum Sieden erhitzt (eine Viertelstunde, beziehungsweise $3\frac{1}{2}$ Stunden), so wurde die Ausbeute an dem gegen 190° schmelzenden Stoffe nicht besser (0·34 beziehungsweise 0·25 g aus 10 g Hemipinsäure). Die Ausbeute an Nitrohemipinsäure wurde dadurch wesentlich verschlechtert, wahrscheinlich infolge totaler Verbrennung. Ein Versuch, bei dem 5 g Hemipinsäure mit 8 g roter, rauchender Salpetersäure in 10 g Eisessig $8\frac{1}{2}$ Stunden gekocht wurden, lieferte überhaupt keine Nitrodimethoxybenzoesäure.

¹ Monatshefte für Chemie, 29, 563 (1908).

² Unveröffentlichter Versuch.

Die verhältnismäßig besten Ausbeuten erhält man bei allmählichem Zusatz der Salpetersäure und Zugabe von etwas Schwefelsäure.

In die zum Sieden erhitzte und fortwährend darin erhaltene, mit 2 Tropfen Schwefelsäure versetzte Lösung von 30 g Hemipinsäure in 27 g Eisessig wurden innerhalb 4 Stunden tropfenweise 30 g rote, rauchende Salpetersäure eingetragen. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, am Wasserbad verdampft, dann noch zweimal mit Wasser übergossen und abermals verdampft. Der Abdampfrückstand wurde mit wenig Wasser befeuchtet, abgesaugt, das Ungelöste gut getrocknet und wiederholt mit Benzol ausgekocht, welches zur Trennung der Nitrohemipinsäure und Nitrodimethoxybenzoesäure sehr geeignet ist. Aus dieser Lösung krystallisiert die Nitrodimethoxybenzoesäure in filzigen Nadeln, die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden. Die Nitrohemipinsäure blieb beim Auskochen mit Benzol größtenteils ungelöst. Ausbeute an 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure 3·25 g, bei einem sonst in gleicher Weise, aber ohne Schwefelsäure ausgeführten Versuch 2·25 g.

Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt die Substanz bei 188 bis 189°; Wegscheider und v. Rušnov geben 189 bis 190° an. Sie ist weiß, in heißem Benzol mäßig, in kaltem wenig, in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem wenig löslich. Aus Wasser krystallisiert sie meist in den schon von Wegscheider und v. Rušnov beschriebenen naphthalinartigen Blättchen; doch habe ich auch einmal Nadeln beobachtet.

Die Analyse stimmt auf eine Nitrodimethoxybenzoesäure.

I. 0·2823 g gaben 0·4873 g CO₂, 0·1019 g H₂O.

II. 0·2735 g gaben 0·4773 g CO₂, 0·1010 g H₂O.

III. (Unveröffentlichte Bestimmung von P. v. Rušnov). 0·3128 g brauchten 15·4 cm³ 0·1-n-Kalilauge.

Gef. C I. 47·08, II. 47·58; H I. 4·04, II. 4·13₀; Äquivalentgewicht 203; ber. für C₉H₉O₆N C 47·55, H 3·99₀, Äquivalentgewicht 227.

Vergleich mit den Nitroveratrumsäuren. Wegscheider und v. Rušnov hatten mit Rücksicht auf den Umstand, daß in der Hemipinsäure das Carboxyl 2 gewöhnlich leicht abgespalten wird, vermutet, daß die vorliegende Säure eine Nitroveratrumsäure sei. Diese Vermutung hat sich nicht bestätigt. Die drei möglichen Nitroveratrumsäuren sind bekannt. Die Schmelzpunkte dieser Säuren (nach der Literatur)

und der aus Hemipinsäure erhaltenen Nitrodimethoxybenzoesäure, sowie die der Methylester sind im folgenden zusammengestellt.

	Schmelzpunkt	Schmelzpunkt des Methylesters
2-Nitroveratrumsäure ¹ ..	202—204°	127—128°
5-Nitroveratrumsäure ² ..	194°	78°
6-Nitroveratrumsäure ³ ..	187—188°, 188—191°	143—144°
Säure aus Hemipinsäure	188—189°	76—77° ⁴

Die Verschiedenheit von der 2-Nitroveratrumsäure ist zweifellos. Dagegen konnte 5-Nitroveratrumsäure vorliegen; 6-Nitroveratrumsäure hat zwar den gleichen Schmelzpunkt, unterscheidet sich aber durch den des Methylesters. Immerhin habe ich die beiden letzteren Säuren und ihre Ester zum Vergleiche dargestellt.

5-Nitroveratrumsäure wurde nach Zincke und Francke aus Nitro-eugenolkalium, das Nitro Eugenol aus Eugenol⁵ dargestellt, jedoch mit der Abänderung, daß die mit der vorgeschriebenen Menge rauchender Salpetersäure versetzte ätherische Lösung am Rückflußkühler gekocht wurde. Die 5-Nitroveratrumsäure zeigte den von Zincke und Francke angegebenen Schmelzpunkt 193 bis 194° (Cousin 195 bis 196°).

Behufs Darstellung der 6-Nitroveratrumsäure wurde Eugenolmethyläther⁶ zu Veratrumsäure oxidiert und diese nach Zincke und Francke nitriert. Den Schmelzpunkt der 6-Nitroveratrumsäure habe ich etwas höher (192·5 bis 193·5° in zugeschmolzener Kapillare) gefunden als in der Literatur angegeben ist, den Schmelzpunkt ihres Methylesters (142 bis 143°) ungefähr entsprechend der Literaturangabe.

Die Nitrodimethoxybenzoesäure aus Hemipinsäure gab beim Mischen mit ungefähr gleichen Mengen 5- oder 6-Nitro-

¹ Matsumoto, Ber. Deutsch. ch. G., 11, 134 (1878); Pschorr und Sumuleanu, Ber. Deutsch. ch. G., 32, 3409 (1899); Zincke und Francke, Lieb. Ann., 293, 175 (1896).

² Zincke und Francke, Lieb. Ann., 293, 190 (1896); Cousin, Ann. chim. phys. (7), 13, 539 (1898).

³ Literatur in Beilstein, Handb. d. org. Ch., III. Aufl. und Ergänzungsband dazu; ferner Pschorr, Ber. Deutsch. ch. G., 37, 1932 (1904); v. Kostanecki und Lampe, Ber. Deutsch. ch. G., 39, 4013 (1906).

⁴ Siehe das Folgende.

⁵ Weselsky und Benedikt, Monatshefte für Chemie, 3, 388 (1882).

⁶ Tiemann und Matsumoto, Ber. Deutsch. ch. G., 9, 937 (1876).

veratrumsäure starke Schmelzpunkterniedrigungen. (Mischschmelzpunkte 158 bis 166° beziehungsweise 152 bis 158°). Somit ist sie sicher keine Nitroveratrumsäure.

Veresterung. Noch unveröffentlichte Vorversuche von E. Zerner hatten gezeigt, daß die Veresterung der Nitrodimethoxybenzoesäure aus Hemipinsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff nicht glatt verläuft, daß man dagegen aus dem Silbersalz mit Jodmethyl einen Methylester vom Schmelzpunkt 78° erhält. Meine Befunde stimmen damit überein.

Wenn die Lösung der Säure in einem großen Überschuß von Methylalkohol mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann entweder 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen oder 3 Stunden gekocht worden war, konnte durch teilweises Abdestillieren des Methylalkohols und Fällern mit Wasser nur unveränderte Säure zurückgewonnen werden, die durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Auch die Mutterlauge gab beim Ausäthern noch eine geringe Menge unveränderter Säure.

Nun wurden 2·15 g Säure in das Silbersalz verwandelt und dieses mit Jodmethyl 6 Tage stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Jodmethyls wurden durch Auskochen mit Benzol 1·10 g Methylester gewonnen. Die Veresterung war unvollständig; denn aus dem Ungelösten wurde durch Verreiben mit Kalilauge, Abfiltrieren des Silberoxyds, Ansäuern und Ausäthern der alkalischen Lösung 0·4 g freie Säure zurückgewonnen.

Der 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäuremethylester zeigt nach dem Fällern aus Benzol mit Petroläther den konstanten Schmelzpunkt 76 bis 77°.

0·1790 g gaben bei der Methoxyl-Methylimidbestimmung nach Herzig-Meyer 0·5342 g AgJ.

Gef. OCH_3 39·43%; ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}(\text{OCH}_3)_3$ 38·60%.

Durch halbstündiges Kochen mit Wasser wird der Ester nicht verändert, dagegen sank bei 1½ stündigem Kochen mit wässrigem Alkohol der Schmelzpunkt auf 69 bis 74°.

Trockene Destillation der Säure. Die Säure wurde im Wasserstoffstrom bei 15 bis 20 *mm* Druck 1 bis 2 Stunden einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt und dann die Temperatur auf 230° gesteigert. Es trat größtenteils Verkohlung ein, die auch durch innige Mischung mit feingepulvertem Bimsstein nicht vermieden werden konnte. In geringer Menge bildete sich ein Sublimat und als Destillat ein helles, später erstarrendes Öl. Schließlich wurde der Inhalt des Kolbens und der Vorlage mit Alkohol ausgezogen. Der Alkohol nahm eine Schmiere auf, die beim Behandeln mit verdünntem Ammoniak oder Kalilauge nur teilweise in Lösung ging. Der ungelöste Stoff schmolz nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol zunächst bei ungefähr 78°, bei wiederholtem Umkrystallisieren aber (offenbar infolge Verseifung) unschärfer (70 bis 110°, wobei die Schmelze trüb blieb). Der Körper vom Schmelzpunkt 78° gab mit 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäuremethylester (aus dem Silbersalz) keine Schmelzpunkterniedrigung und wurde durch Kochen mit Wasser unter vorsichtigem Zusatz von Kalilauge zu 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure verseift, die ebenfalls durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Aus 2 g Säure wurden bei einem mit Bimsstein ausgeführten Versuch 0,3 g Ester gewonnen.

Die Lösung in Kalilauge gab bei einem mit Bimsstein angestellten Versuch durch Ausfällen mit Kohlendioxyd einen Stoff, der aus Wasser in schönen Nadeln krystallisierte, bei 96 bis 97° schmolz, in Kalilauge mit roter Farbe löslich war und mit stark verdünntem Eisenchlorid eine Gelbfärbung gab. Mit 4-Nitroveratrol gab er, wie zu erwarten, eine Schmelzpunkterniedrigung (Mischschmelzpunkt 66 bis 70°), dagegen nicht mit dem bei der Einwirkung von Anilin entstehenden 5-Nitroguajakol (4-Nitrobrenzkatechin-1-methyläther).

Bisweilen wurde auch etwas unveränderte Säure zurückgewonnen.

Der Nachweis von 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäuremethylester und 5-Nitroguajakol zeigt, daß auch in diesem Falle die zuerst von Goldschmiedt und Herzig bei der trockenen Destillation von Äthersäuren und ihren Salzen beob-

achtetete Wanderung des Alkyls vom phenolischen Hydroxyl zum Carboxyl eintritt.¹

Trockene Destillation der Salze. Das Silbersalz gab beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 230° nur Verkohlung.

Ein besseres Ergebnis wurde erhalten, als 0·5 g Säure mit der zehnfachen Menge gelöschten Kalkes im Wasserstoffstrom bei 20 bis 30 *mm* Druck auf 230° mehrere Stunden erhitzt wurden. In der Vorlage schied sich ein fester Stoff ab. Der Inhalt der Vorlage und des Kölbchens wurde mit Benzol ausgekocht, wodurch 0·1 g etwas unreinen Nitrodimethoxybenzoesäuremethylesters (Schmelzpunkt 70 bis 72°, Identifizierung durch den Mischschmelzpunkt) in Lösung gingen. Das Ungelöste wurde in Salzsäure gelöst, ausgeäthert, der schmierige Ätherrückstand in Kalilauge gelöst und in die rote Lösung Kohlendioxyd eingeleitet. Es fielen 0·02 g unreines 5-Nitroguajakol (Schmelzpunkt 94°) aus, welche durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurden.

Aus dem Filtrat konnten durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern 0·2 g einer Substanz erhalten werden, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und aus Benzol den Schmelzpunkt 165 bis 167° zeigte. Sie war in Wasser leicht, in Benzol schwer, in Kalilauge mit prächtig roter Farbe löslich. Hiernach kann sie 4-Nitrobrenzkatechin² gewesen sein, dessen Schmelzpunkt nach Weselsky und Benedikt bei 168°, nach Dakin bei 174° liegt. Mit stark verdünntem Eisenchlorid gab die Substanz eine lichtrote Färbung.

Anders verlief die Reaktion, wenn nicht die freie Säure, sondern ihr Kaliumsalz mit gelöschtem Kalk verrieben wurde. 1 g Kalisalz wurde mit 8 g gelöschtem Kalk 7 Stunden bei 20 bis 30 *mm* im Wasserstoffstrom auf 210° erhitzt. Man erhielt ein in

¹ Vgl. J. Pollak und Goldstein, Lieben-Festschrift, p. 307 (1906), wo auch frühere Arbeiten angegeben sind; ferner Lobry de Bruyn und Tijmstra, *Rec. trav. chim.*, 23, 390 (1904); H. Meyer, *Monatshefte für Chemie*, 28, 62 (1907); Pollak und Feldscharek, *Monatshefte für Chemie*, 29, 139 (1908).

² Benedikt, *Ber. Deutsch. ch. G.*, 11, 362 (1878); Weselsky und Benedikt, *Monatshefte für Chemie*, 3, 386 (1882); Dakin, *Chem. Zentr.* 1910, I, 635.

Kalilauge unlösliches krystallinisches Destillat, welches bei ungefähr 93°, nach dem Fällen aus Benzol mit Petroläther bei 96 bis 97° schmolz. Beim Umkrystallisieren aus Wasser blieb der Schmelzpunkt unverändert. Es lag 4-Nitroveratrol vor, da der Mischschmelzpunkt keine Depression gab. Auch der Destillationsrückstand gab beim Auskochen mit Benzol etwas 4-Nitroveratrol. Die Ausbeute war bei zwei Versuchen sehr ungleich (aus 1 g Säure 0·39 und 0·11 g).

Einwirkung von Anilin; 5-Nitroguajakol und 4-Nitroveratrol. 0·5 g Säure wurden mit 15 g Anilin zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei Schwarzfärbung eintrat. Nun wurde mit überschüssiger, etwas verdünnter Salzsäure aufgenommen, ausgeäthert (wobei sich an der Trennungsfäche schwarze Massen abschieden), der Äther mit salzsäurehaltigem und reinem Wasser gewaschen und der Ätherrückstand mit verdünnter Kalilauge gelöst. Aus der schön purpurroten Lösung fällte Kohlendioxyd einen Stoff vom Schmelzpunkt 98 bis 99°. Aus der Mutterlauge kann durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern noch eine geringe Menge gewonnen werden. Ausbeute 0·27 g. Durch Umkrystallisieren aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 103 bis 104°. Die Substanz mußte ein Nitroguajakol sein, da die Nitroveratrole durch ihre Unlöslichkeit in Kalilauge, die Nitrobrezkatechine durch die Schmelzpunkte ausgeschlossen waren.

Die vier möglichen Nitroguajakole sind vielleicht schon sämtlich dargestellt worden. Gut bekannt sind das 4-Nitroguajakol (4-Nitrobrezkatechin-2-methyläther), welches von Rupe¹ aus Guajakol über das Nitrosoguajakol mit dem Schmelzpunkt 103 bis 104° erhalten wurde und wohl auch nach dem D. R. P. 76771² entsteht, ferner insbesondere das 5-Nitroguajakol (4-Nitrobrezkatechin-1-methyläther), welches Meldola,³ Cousin,⁴ Reverdin und Crépieux,⁵ Paul⁶ und Mameli⁷ in der Regel aus Acetylguajakol über das

¹ Ber. Deutsch. ch. G., 30, 2446 (1897).

² Beilstein, 3. Aufl., Erg. Bd. II, 558.

³ Jahresber. f. Ch. 1896; 1179.

⁴ Chem. Zentr., 1899, I, 877.

⁵ Ber. Deutsch. ch. G., 36, 2257 (1903); siehe auch ebendort, 39, 4232 (1906).

⁶ Ber. Deutsch. ch. G., 39, 2777 (1906).

⁷ Chem. Zentr., 1908, I, 25.

Acetylnitroguajakol dargestellt haben und dessen Konstitution Paul bestimmte. Den Schmelzpunkt geben die meisten Autoren zu 104°, Reverdin und Crépieux jedoch zu 105°, den des Acetylproduktes zu 101° an. Barbier¹ hat durch Nitrieren des Acetylguajakols indessen ein Nitroacetylguajakol vom Schmelzpunkt 135° und daraus ein Nitroguajakol vom Schmelzpunkt 103° erhalten, dem er die Formel eines 3-Nitrobrenzkatechin-1-methyläthers zuschrieb. Die anderen Autoren haben diesen Körper nicht erhalten. Endlich hat Komppa² ein zweifelhaftes Nitroguajakol vom Schmelzpunkt 65° beim Nitrieren des Guajakols erhalten.

Zum Vergleich habe ich das 4- und 5-Nitroguajakol dargestellt, ersteres nach Rupe, letzteres durch Nitrieren des Acetylguajakols nach der Vorschrift von Paul.

Beim 4-Nitroguajakol konnte ich trotz häufigen Umkrystallisierens nicht den von Rupe angegebenen Schmelzpunkt 103 bis 104° erreichen; derselbe blieb bei 99 bis 100° konstant.

Das 5-Nitroguajakol zeigte den Schmelzpunkt 103 bis 104°. Das hierfür notwendige Acetylguajakol wurde nach Freyss³ dargestellt. Der Siedepunkt des Acetylguajakols bei 13 mm Druck lag bei 123 bis 124°.

Das Nitroguajakol aus 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure gibt mit 4-Nitroguajakol den Mischschmelzpunkt 60 bis 80°, mit 5-Nitroguajakol dagegen 103 bis 104°. Es ist daher mit letzterem identisch.

Zur Vervollständigung des Nachweises dafür, daß das Nitroguajakol aus 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure ein Abkömmling des 4-Nitrobrenzkatechins ist, wurde es methyliert. Seine ätherische Lösung wurde mit alkoholischem Kali ausgefällt. Die rote Fällung wurde in wenig Wasser gelöst, dann Methylalkohol und Jodmethyl hinzugefügt und bis zum Verschwinden der roten Farbe, welche in Gelb umschlägt, gekocht, dann bis zur Trockenheit eingedunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle erwiesen sich durch den Schmelzpunkt (96 bis 97°) und den Mischschmelzpunkt mit einer aus Veratrol hergestellten Probe als

¹ Bull. soc. chim., 21, 562 (1899); zitiert nach Reverdin und Crépieux.

² Chem. Zentr., 1898, II, 1169.

³ Chem. Zentr., 1899, I, 835.

4-Nitroveratrol. Tiemann und Matsmoto¹ geben 95 bis 96° an, Pschorr und Silberbach² 99°. Zu den Angaben über 4-Nitroveratrol sei ergänzend bemerkt, daß es bei 15 bis 20 *mm* Druck bei 230° oder noch darunter ohne Verkohlung destillierbar ist. Dreistündiges Kochen mit schwacher alkoholischer Kalilauge verändert den Schmelzpunkt nicht merklich. Ebenso wird das 4-Nitroveratrol durch 6 Stunden langes Kochen mit Anilin nicht merklich angegriffen, was wegen der leichten Methylabspaltung aus der 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure durch Anilin bemerkenswert ist.

Acetyl-4-nitroguajakol (Acetyl-4-nitrobrenzkatechin-2-methyläther).

Da dieser Stoff noch unbekannt zu sein scheint, habe ich das für Vergleichszwecke nach Rupe dargestellte 4-Nitroguajakol acetyliert.

0·3 g 4-Nitroguajakol wurden in 1·2 g Essigsäureanhydrid gelöst und hierauf mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es trat Erwärmung, dann nach einer halben Stunde Abscheidung von Krystallen ein, die sich durch Wasserzusatz noch vermehrten und bei 106 bis 107° schmolzen. Ausbeute 0·35 g. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man weiße Nadeln vom konstanten Schmelzpunkte 108 bis 109°, welche in heißem Wasser leicht, wenig in kaltem löslich sind.

0·1783 g vakuumtrockene Substanz gaben 0·3351 g CO₂, 0·0692 g H₂O.

Gef. C 51·25, H 4·34%; ber. für C₉H₉O₅N C 51·16, H 4·30%.

Mit dem Acetyl-5-Nitroguajakol gibt es eine starke Schmelzpunkterniedrigung (Mischschmelzpunkt 69 bis 85°).

Dinitrodimethoxybenzoesäuren.

Bei energischer Nitrierung der Hemipinsäure entsteht dieselbe Dinitrodimethoxybenzoesäure, deren Ester von Wegscheider und Strauch³ aus Hemipin-*a*-methylestersäure,

¹ Ber. Deutsch. ch. G., 9, 939 (1876).

² Ber. Deutsch. ch. G., 37, 2151 (1904).

³ Monatshefte für Chemie, 29, 561 (1908).

von Wegscheider und Müller¹ aus den *n*-Estern der Opiansäure durch Einwirkung der Salpetersäure erhalten wurden.

Daneben wurde in kleiner Menge eine zweite Dinitro-dimethoxybenzoesäure erhalten.

Nitrierung der Hemipinsäure in Eisessig. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Hemipinsäure in Eisessig kann durch Zusatz beträchtlicher Mengen konzentrierter Schwefelsäure genügend energisch gemacht werden, um den Eintritt einer zweiten Nitrogruppe zu erzwingen.

Zur Lösung von 10 g Hemipinsäure in 20 g Eisessig wurden 3 bis 8 g Schwefelsäure gegeben, dann unter fortwährendem Kochen innerhalb 4 Stunden 20 g Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.52 in kleinen Anteilen eingetragen. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen und, als sehr wenig ausfiel, die Lösung am Wasserbad stark eingeeengt. Die nunmehr eintretende Krystallisation wurde mit Benzol gekocht. Als schwer löslich wurden zunächst 0.4 g vom Schmelzpunkt 185 bis 192° erhalten, die mit 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure eine starke Schmelzpunktniedrigung gaben, dagegen sich durch den Mischschmelzpunkt als 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäure erwiesen, dann 3.3 g einer Substanz vom Schmelzpunkt 135 bis 141°, die sich auffallenderweise als Nitrohemipinsäureanhydrid erwies. Da das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen worden war, muß die Nitrohemipinsäure beim Eindampfen anhydriert worden sein. Der Schmelzpunkt des Nitrohemipinsäureanhydrids ging zunächst durch Umkrystallisieren aus Benzol nicht hinauf, stieg aber dann beim Auskochen mit Äther auf 154 bis 155°, entsprechend der Angabe von Wegscheider und Strauch.² Aus Benzol, worin das Anhydrid leicht löslich ist, erhält man es in wohl ausgebildeten, dicken, viereckigen Tafeln, zum Teil mit einer abgeschrägten Ecke, während Grüne³ Prismen erhielt.

0.2169 g vakuumtrockener Substanz gaben 0.3753 g CO₂, 0.0542 g H₂O.

Gef. C 47.18, H 2.80%; ber. für C₁₀H₇O₇N C 47.42, H 2.79%.

¹ Monatshefte für Chemie, 29, 717, 727, 738 (1908).

² Monatshefte für Chemie, 29, 568 (1908).

³ Ber. Deutsch. ch. G., 19, 2304 (1886).

Mit Nitrohemipinsäure gab die Substanz den Mischschmelzpunkt 140° ; nach dem Eindampfen mit Wasser war sie in Nitrohemipinsäure übergegangen (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 152 bis 153° ; schwer löslich in Benzol).

Nitrierung der Hemipinsäure in Schwefelsäure. Als 3 g Hemipinsäure bei -3° in ein Gemisch von 5 g Schwefelsäure und 6 g farbloser Salpetersäure eingetragen wurden, trat weder Lösung noch eine Entwicklung von Stickoxyden ein. Dann wurde 3 Stunden bei Zimmertemperatur gehalten und darauf in Wasser gegossen. Der Niederschlag ($2\cdot7\text{ g}$) schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 151 bis 152° und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt als Nitrohemipinsäure. Diese Art der Nitrierung könnte als Darstellungsmethode für Nitrohemipinsäure in Betracht kommen. Sie dürfte aber weniger sicher zum Ziele führen als die Nitrierung in Eisessig; denn bei Anwendung roter, rauchender Salpetersäure trat eine weitergehende Reaktion ein.

In das Gemisch von 5 g roter, rauchender Salpetersäure und 20 g Schwefelsäure wurden bei 0° innerhalb 20 Minuten 3 g Hemipinsäure eingetragen, wobei Lösung unter starkem Schäumen eintrat. Nach einstündigem Stehen bei 0° schied sich ein Krystallbrei aus. Nachdem noch bei Zimmertemperatur 12 Stunden stehen gelassen worden war, goß ich in Wasser. Die bei 100 bis 145° schmelzende krystallinische Ausscheidung wurde abfiltriert. Die Mutterlauge gab durch Ausäthern eine Substanz vom Schmelzpunkt 120 bis 125° . Die Substanz vom Schmelzpunkt 100 bis 145° ließ bei der Behandlung mit Ammoniak einen Stoff vom Schmelzpunkt 72 bis 95° ($0\cdot21\text{ g}$) ungelöst, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol lange, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 115 bis 122° bildete. In Ammoniak löslich waren $2\cdot2\text{ g}$ 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure (Schmelzpunkt 191 bis 194°), die durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Nitrierung der Hemipinsäure ohne Lösungsmittel. 10 g Hemipinsäure wurden innerhalb 10 Minuten in 50 cm^3 rauchender Salpetersäure (spezifisches Gewicht $1\cdot52$) bei 60° eingetragen, noch eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, dann nach dem Abkühlen in 100 cm^3 Wasser eingetragen. Es

schieden sich ungefähr 6 g sofort, etwa 1·3 g nach längerem Stehen ab. Die Mutterlauge gab beim Ausäthern noch 1 bis 3 g Substanz. Die durch Ausäthern gewonnenen Substanzen schmolzen zwischen 100 und 135°, sie enthielten wahrscheinlich Dinitroveratrole; denn beim Behandeln mit Ammoniak blieb ein Stoff vom Schmelzpunkt 130° ungelöst.

Die durch Wasser sofort ausfallende Substanz war in der Hauptsache 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure und konnte durch Umkrystallisieren aus Wasser und aus Benzol auf den Schmelzpunkt 196 bis 197° (unter Zersetzung) gebracht werden, ungefähr entsprechend der Angabe von Wegscheider und Strauch (195 bis 196°). Auch der Mischschmelzpunkt bewies die Identität mit dieser Säure. Aus Benzol krystallisiert sie in schwach gelblich gefärbten Nadelchen. Die Schmelze ist anfangs weingelb, wird aber bald tiefrot. Aus der Lösung des Ammonsalzes kann ein schwer lösliches Kupfersalz ausgefällt werden.

- I. 0·2560 g aus Wasser umkrystallisierter, über Schwefelsäure getrockneter Säure gaben 0·3701 g CO₂, 0·0650 g H₂O.
 II. 0·2229 g (in gleicher Weise behandelt) gaben 0·3239 g CO₂, 0·0587 g H₂O.
 Gef. C I. 39·43, II. 39·63; H I. 2·84, II. 2·95%; ber. für C₉H₈O₈N₂ C 39·69, H 2·96%.

Das aus der wässrigen Lösung allmählich auskrystallisierende Produkt enthält neben geringen Mengen in Ammoniak unlöslicher Stoffe hauptsächlich eine isomere Dinitrodimethoxybenzoesäure (ungefähr 1 g aus 10 g Hemipinsäure), welche durch Umkrystallisieren aus Benzol und Wasser gereinigt wurde, aber vielleicht noch nicht ganz rein war. Sie schmilzt bei 168 bis 170° zunächst klar, erst später tritt Bläschenbildung auf. Von 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure und 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure ist sie verschieden, da die Mischschmelzpunkte bei ungefähr 135 bis 150° liegen. Sie unterscheidet sich von der 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure durch größere Löslichkeit in Benzol und dadurch, daß sie kein schwer lösliches Kupfersalz gibt.

- 0·2241 g vakuumtrockene Substanz gaben 0·3261 g CO₂, 0·0546 g H₂O.
 Gef. C 39·68, H 2·73%; ber. für C₉H₈O₈N₂ C 39·69, H 2·96%.
 0·1905 g verbrauchten 7·13 cm³ 0·09275-n Kalilauge. Äquivalentgewicht gef. 288, ber. für C₉H₈O₈N₂ 272.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Säure unreine 2, 6-Dinitroveratrumssäure ist; vielleicht aber liegt eine neue Dinitrodimethoxybenzoesäure vor.

Veresterung der 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure. Das Silbersalz (aus 0·6 g Säure) lieferte bei viertägigem Stehen mit Jodmethyl den von Wegscheider, Strauch und Müller aus Hemipin-*a*-methylestersäure sowie aus Opiansäure-*n*-methylester erhaltenen Methylester (0·55 g). Aus Jodmethyl erhält man große Krystalle vom Schmelzpunkt 88 bis 89°, die mit dem Präparat aus Opiansäureester keine Schmelzpunkterniedrigung gaben.

0·2477 g (über Schwefelsäure getrocknet) gaben bei der Methoxylbestimmung 0·6167 g AgJ. Die nachfolgende Methylimidbestimmung gab nur eine Spur AgJ.

OCH_3 gef. 32·91%; ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2 = \text{C}_7\text{HO}_5\text{N}_2(\text{OCH}_3)_3$ 32·53%.

Methylalkohol und Chlorwasserstoff greifen die Säure sehr schwer an; aber immerhin wurde etwas Ester erhalten.

Die Lösung von 0·5 g Säure in 30 cm^3 Methylalkohol wurde zuerst unter Kochen mit Chlorwasserstoff gesättigt, dann das Einleiten bei der Abkühlung fortgesetzt, bis auch bei Zimmertemperatur Sättigung eintrat. Nach 20 stündigem Stehen wurde ein Teil des Methylalkohols abdestilliert. Durch Wasser wurden dann 0·45 g ausgefällt. Beim Behandeln mit verdünntem Ammoniak blieben 0·07 g ungelöst, die nach dem Fällern aus Benzol mit Petroläther und aus Alkohol mit Wasser bei 83 bis 84° schmolzen und mit dem 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäuremethylester keine Schmelzpunkterniedrigung gaben. Die ammoniakalische Lösung enthielt unveränderte 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure, welche durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Nitrierung der 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure. 0·5 g wurden in 5 g rauchender Salpetersäure eingetragen und 2 Stunden am Wasserbad erhitzt. Beim Eingießen der abgekühlten Lösung in Wasser fielen 0·41 g aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 192 bis 197° unter Aufschäumen schmolzen und durch den Mischschmelzpunkt mit 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure identifiziert wurden. Die erhaltene Dinitrosäure wurde überdies durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodmethyl in den Methylester übergeführt. Dieser schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 87 bis 88° und gab mit dem 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäuremethylester keine Schmelzpunkterniedrigung.

Nitrierung der Nitrohemipinsäure. 3 g Säure wurden bei 60° in 20 *cm*³ Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·52) eingetragen, dann eine Stunde auf 60° erhitzt. Beim Eintragen in Wasser fielen 1·4 g vom Schmelzpunkt 184 bis 193° (unter Aufschäumen) aus. Durch Einengen der wässerigen Lösung wurden noch 0·7 g eines schmierigen, bei 56 bis 135° schmelzenden Produktes erhalten. Beim Behandeln der Substanz vom Schmelzpunkt 184 bis 193° mit verdünntem Ammoniak blieb ein kleiner Teil (Schmelzpunkt größtenteils bei 125 bis 135°) ungelöst. Die ammoniakalische Lösung gab beim Ansäuern 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 190 bis 194°, nach dem Umkrystallisieren 192 bis 196°). Die Veresterung dieser Säure über das Ag-Salz mit Jodmethyl gab den Methylester vom Schmelzpunkt 86 bis 87°, der mit 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäuremethyl-ester keine Schmelzpunkterniedrigung gab.

Herrn Hofrat V. v. Lang gestatten wir uns, für die Ausführung der in dieser Arbeit mitgeteilten Krystallmessungen bestens zu danken.
