

# Über Nitrogentisinsäuren

von

**Alfons Klemenc.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1912.)

Im Laufe anderer Untersuchungen war die Darstellung einer Nitrogentisinsäure notwendig. Da ihre Darstellung bis jetzt nicht gelungen war, mußten besondere Versuche vorgenommen werden. Über deren Verlauf möge in Kürze hier mitgeteilt werden.

Durch die Untersuchungen von v. Hemmelmayer<sup>1</sup> über substituierte Gentisinsäuren ist die Existenz einer Nitrogentisinsäure zwar indirekt erbracht worden, deren Darstellung in reinem Zustand gelang nicht. Nitriert wurden die Gentisinsäure und ihr Diacetylprodukt.

Nun haben Untersuchungen<sup>2</sup> gezeigt, daß bei einer sonst leicht zersetzlichen Carbonsäure ihre Veresterung dieselbe bei Nitrierungen sehr widerstandsfähig macht. Es wird die bei Nitrierungen so häufig beobachtete Abspaltung von Kohlensäure verhindert.<sup>3</sup> Durch die direkte Einwirkung konzentrierter Salpetersäure wird die rasche Nitrierung vor einer möglichen Verseifung des Esters erreicht.

---

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, 30, 255 (1909).

<sup>2</sup> Wegscheider und Klemenc, Monatsh. f. Chemie, 31, 709 (1910).

<sup>3</sup> Die Eigenschaft der rauchenden Salpetersäure, bei ihrer direkten Einwirkung aus Carbonsäuren Kohlendioxyd abzuspalten, kann bei Dicarbonsäuren, wie dies bei der Hemipinsäure schon geschehen ist, dahin verwertet werden, daß man die beiden möglichen sauren Ester nitriert und dabei im Falle,

Ähnlich wie bei Nitrierungen tritt zuweilen auch beim Bromieren Abspaltung von Kohlendioxyd aus Carbonsäuren ein, wie dies bei Versuchen von v. Hemmelmay<sup>1</sup> zu beobachten ist. Es ist zu erwarten, daß eine Veresterung der Carboxylgruppen der leicht zersetzlichen Phenolcarbonsäuren gestattet wird, mit Leichtigkeit Bromsubstitutionsprodukte der Säuren herzustellen.

Es war daher naheliegend, die Nitrierung des Gentsinsäuremethylesters zu untersuchen. Die diesbezüglichen Versuche, rauchende Salpetersäure mit und ohne Lösungsmittel auf den Gentsinsäuremethylester einwirken zu lassen, gaben nach erfolgter Verseifung kleine Mengen reiner Nitrogentsinsäure. Größere Mengen konnten nicht erhalten werden, da auch der Gentsinsäuremethylester von der rauchenden Salpetersäure fast vollständig zerstört wird, was mit Rücksicht auf die leichte Oxydierbarkeit wegen der freien Phenolgruppen zu erwarten ist. Erst eine Acetylierung der beiden Phenolgruppen — also beim Diacetylgentsinsäuremethylester — gestattete eine glatt verlaufende Nitrierung, während bei der Diacetylgentsinsäure, wie aus den Versuchen von v. Hemmelmay<sup>1</sup> folgt, diese nicht gelingt.<sup>2</sup>

Die Nitrierung des Diacetylgentsinsäuremethylesters gibt nach erfolgter Verseifung des rohen Nitrierungsproduktes in relativ guter Ausbeute die Nitrogentsinsäure I.

Gelingt die Nitrierung des Gentsinsäuremethylesters beim Diacetylprodukt, war es von Interesse, zu sehen, inwieweit Nitrierung möglich ist, wenn nur eine der Hydroxylgruppen im Ester substituiert wird. Da die Darstellung eines Monoacetylproduktes des Gentsinsäuremethylesters sicher Schwierig-

---

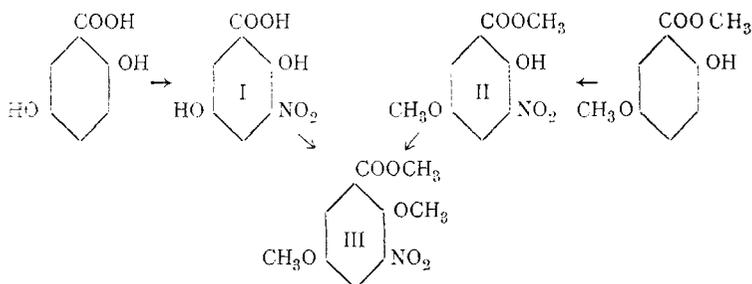
daß die Carboxylgruppen überhaupt leicht abspaltbar sind, jedesmal ein verschiedenes Nitrierungsprodukt erhält, da immer nur die unveresterte Carboxylgruppe abgespalten wird. An Stelle der abgespaltenen Carboxylgruppe tritt die Nitrogruppe ein. Siehe z. B. Wegscheider und Klemenc, *Monatsh. f. Chemie*, *31*, 709; Schiffer, *Ber. Deutsch. chem. Ges.*, *25*, 723 und 727 (1892). Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich die Nitrierung des sauren Malonsäureesters untersucht und hoffte, da die unveresterte Carboxylgruppe sehr leicht abspaltbar ist, zu dem Nitroessigsäureester zu gelangen. Ich hatte bereits ein reines zu analysierendes Produkt erhalten, als die Publikation von Wahl (*Ann. chim. phys.*, [8], *25*, 421 [1912]) erschien und die Überlegung zum großen Teil bestätigte.

<sup>1</sup> *Monatsh. f. Chemie*, *31*, 255 (1910); *32*, 773 (1911).

<sup>2</sup> *Monatsh. f. Chemie*, *30*, 257 (1909).

keiten bereitet hätte, wurde die Nitrierung des 5-Methyläthergentisinsäuremethylesters untersucht. Auch in diesem Falle gelang bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel die Nitrierung.

Es liefert der 5-Methyläthergentisinsäuremethylester glatt den 3-Nitro-5-methyläthergentisinsäuremethylester II.



Die Konstitution der entstandenen Nitrogentisinsäuren ist mit großer Wahrscheinlichkeit gegeben. Bei der Gentisinsäure ist eine Substitution nach Stellung 3 zweimal möglich: einmal dirigiert die Hydroxylgruppe in 2 und dann die metadirigierende Carboxylgruppe nach Stellung 3.

Eine Stellung des Substituenten in 6 ist ausgeschlossen, da sowohl die Nitrogentisinsäure als auch die Nitro-5-methyläthergentisinsäure mit Alkohol und Salzsäuregas leicht veresterbar sind. Stellung 4 ist unwahrscheinlich.

Es gibt eine vollständige Methylierung der Nitrogentisinsäure I und des Nitro-5-methyläthergentisinsäuremethylesters II denselben Nitrodimethyläthergentisinsäuremethylester III, woraus die gleiche Stellung der Nitrogruppe in beiden Substanzen folgt. In dem 5-Methyläthergentisinsäuremethylester ist aber Substitution in *o*-Stellung zum freien Hydroxyl anzunehmen, da dieses bedeutend stärker dirigierend wirkt als die Methoxylgruppe.<sup>1</sup>

Es ist mithin für sämtliche hier beschriebenen Nitrogentisinsäuren die Stellung 3 für die Nitrogruppe anzunehmen.

Da der Ort der Substitution unabhängig ist von der Natur des Substituenten, werden sämtliche Monosubstitutionen die

<sup>1</sup> Siehe z. B. Klemenc, Monatsb. f. Chemie, 33, 703 (1912).

Stellung 3 in der Gentisinsäure einnehmen, wie dies v. Hemmelmayr für die Bromgentisinsäuren auch annimmt.

Die alkalische Lösung der drei hier beschriebenen Nitrogentisinsäuren zeigt eine charakteristische Färbung. Es löst sich in überschüssiger Kalilauge die Nitrogentisinsäure und der Methylester mit violetter, die Nitro-5-methyläthergentisinsäure und der Ester mit orangeroter, endlich die Nitrodimethyläthergentisinsäure mit schwachgelber Farbe auf.

In bezug auf diese Färbungen werden die drei beschriebenen Nitrogentisinsäuren weiter untersucht.

## Versuche.

### I. Nitrogentisinsäure (3-Nitro-2, 5-dioxy-1-benzoesäure).

#### 1. Diacetylgentisinsäuremethylester.

Löst man den Gentisinsäuremethylester in überschüssigem Essigsäureanhydrid mit 2 Tropfen Schwefelsäure auf, so tritt unter starker Wärmeentwicklung vollständige Acetylierung ein. Man läßt einige Stunden stehen und gießt dann in Wasser. Der sich nun abscheidende Diacetylgentisinsäuremethylester wird nach dem Trocknen im Vakuum aus Petroläther (Siedepunkt 70 bis 80°) umkristallisiert. Aus der heißen Lösung in Petroläther scheidet sich das Diacetylprodukt beim Erkaltenlassen zuerst als Öl ab, das später zu rein weißen Krystallaggregaten erstarrt. Der Schmelzpunkt des Diacetylgentisinsäuremethylesters liegt (in zugeschmolzener Kapillare bestimmt) bei 62 bis 63·5°. Die Ausbeute ist, auf die Gentisinsäure bezogen, etwa 70%, da die Veresterung der Säure nicht sehr glatt vor sich geht. Die Acetylierung verläuft praktisch quantitativ.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz stimmen auf den Diacetylgentisinsäuremethylester.

0·2082 g gaben 0·4362 g CO<sub>2</sub>, 0·0831 g H<sub>2</sub>O.

0·2504 g verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 21·1 cm<sup>3</sup> 0·0975 N KOH.

Gef. C 57·14, H 4·46, COCH<sub>3</sub> 35·36%; ber. für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>=C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: C 57·12, H 4·89, COCH<sub>3</sub> 34·13%.

Der Diacetylgentisinsäuremethylester läßt sich bequemer und mit bedeutend besserer Ausbeute erhalten, wenn man die Diacetylgentisinsäure, die sich quantitativ aus Gentisinsäure, Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen Schwefelsäure darstellen läßt,<sup>1</sup> mit Diazomethan methyliert.

## 2. Nitrierung des Diacetylgentisinsäuremethylesters. Nitrogentisinsäure.

Man trägt je 2 g Diacetylgentisinsäuremethylester in 2 *cm*<sup>3</sup> rote rauchende Salpetersäure ( $d=1.52$ ) bei Zimmertemperatur allmählich ein. Lösung erfolgt sofort. Eine eventuell auftretende stärkere Erwärmung des Reaktionsgemisches wird durch Kühlung in Eis aufgehoben. Bei richtig geleiteter Nitrierung wird die Einwirkung nicht stürmisch verlaufen. Man läßt eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur stehen, wobei ebenfalls zu sorgen ist, daß keine stärkere Erwärmung eintritt, da nach erfolgter Eintragung die Salpetersäure mit dem Stoff unter Erwärmung weiter zu reagieren scheint, schließlich wird auf Eis ausgegossen.

Das ausfallende orangerote Produkt wird abgesaugt und ohne weitere Reinigung mit Kalilauge verseift. Zu diesem Zweck wird das Produkt in wenig Wasser zerteilt, auf ein siedendes Wasserbad gestellt und dazu wird von Zeit zu Zeit verdünnte Kalilauge fließen gelassen, so zwar, daß nie ein erheblicher Überschuß davon vorhanden ist, da die Nitrogentisinsäure von Kalilauge bald zersetzt wird und im ganzen nach der Verseifung auf je 2 g des nitrierten Esters etwa 10 bis 15 *cm*<sup>3</sup> Lösung kommt.

Aus der dunkelvioletten Lösung wird mit Salzsäure unreine Nitrogentisinsäure als braunes Pulver gefällt. Die Mutterlauge gibt, ausgeäthert, noch weitere Mengen der Nitrogentisinsäure, welche mit der Fällung vereinigt werden. Man erhält beim Umkrystallisieren aus Wasser ein gelbes Pulver, welches sich beim Erhitzen auf 200° dunkel färbt und dann bei 230°

---

<sup>1</sup> v. Hemmelmayr stellt das Diacetylprodukt durch Kochen der Gentisinsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dar. Monatsh. f. Chemie, 30, 268 (1909).

unter Zersetzung schmilzt. Die Ausbeute beträgt 50% an reiner Nitrogentisinsäure.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Produktes stimmen auf die Nitrogentisinsäure.

- I. 0·2434 *g* gaben 0·3783 *g* CO<sub>2</sub>, 0·0539 *g* H<sub>2</sub>O.
- II. 0·2224 *g* gaben 0·3442 *g* CO<sub>2</sub>, 0·0507 *g* H<sub>2</sub>O.
- III. 0·2465 *g* gaben bei 758 *mm* und 17° 14·7 *cm*<sup>3</sup> N über KOH 1 : 1.
- IV. 0·2656 *g* gaben bei 741 *mm* und 18° 18·0 *cm*<sup>3</sup> N über KOH 1 : 1.

Gef. C I 42·38, H 42·20, H I 2·47, II 2·55, N III 7·00, IV 7·75 %;  
ber. für C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N: C 42·19, H 2·53, N 7·18 %.

Die Nitrogentisinsäure ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, in Alkohol löst sie sich leicht mit dunkler Farbe auf. In Wasser ist sie bei gewöhnlicher Temperatur mäßig, sehr leicht in der Siedehitze löslich. Die wässrige Lösung gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine schmutziggelbe bis braungelbe Farbenreaktion. In Alkalilaugen und Bariumhydroxyd löst sich die Nitrogentisinsäure mit tiefvioletter Farbe auf. Beim Verdünnen einer solchen noch alkalisch reagierenden Lösung geht die violette Farbe in Rubinrot und schließlich in Orange über. Ammoniak und Soda lösen, wenn sie nicht sehr stark verdünnt sind, die Säure mit roter Farbe auf.

Wird die Nitrogentisinsäure in einem Ölbad auf 180° erhitzt, so sublimiert sie fast unzersetzt; es beschlagen sich die gekühlten Teile des Sublimationsgefäßes mit einem gelben Anflug von Nitrogentisinsäure.

Die reduzierende Wirkung der Gentisinsäure gegenüber einer ammoniakalischen Silbernitratlösung<sup>1</sup> ist durch die Nitrogruppe fast aufgehoben worden.

Salze. Wird 1 Mol Nitrogentisinsäure mit 2 Mol Ammoniak zusammengebracht, so bildet sich nur das Ammoniumsalz der Säure, wie die Umsetzung mit Silbernitrat zeigt. Das durch Eindampfen der ammoniakalischen Lösung gewonnene braune Ammoniumsalz wurde in heißem Wasser gelöst und Silbernitrat zugesetzt. Es fiel ein gelbes krystallinisches Pulver aus, welches das Monosilbersalz der Nitrogentisinsäure war.

<sup>1</sup> Lauteman, Lieb. Ann., 120, 312 (1861). — Goldberg, J. f. pr. Ch., (2), 19, 373 (1879).

0·2117 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0·0764 g Ag.  
Gef. Ag 36·08 %; ber. für  $C_7H_4O_6NaAg$ : Ag 35·26 %.

Auch die Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl, welche den Nitrogentisinsäuremethylester gibt, bestätigt die Konstitution desselben.

Wird die Nitrogentisinsäure in 3 Mol zirka  $\frac{1}{10}$  N KOH gelöst, so erhält man eine schön violette Färbung, welche aber nicht beständig ist. Die Lösung wird bald mißfarbig und scheidet dunkle Massen ab, welche auf eine Zersetzung der Nitrogentisinsäure schließen lassen. Wie Elbs<sup>1</sup> gefunden hat, zeigt ein ähnliches Verhalten das um die Carboxylgruppe der Nitrogentisinsäure sich unterscheidende Nitrohydrochinon. Auch dieses löst sich in Laugen mit violetter Farbe, welche unter Abscheidung von schwarzen Stoffen bald zerstört wird.

### 3. Nitrogentisinsäuremethylester.

1 Teil Nitrogentisinsäure wird in 20 Teilen Methylalkohol gelöst und die Lösung in der Siedehitze mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Die gesättigte Lösung wird dann noch weitere 2 Stunden im Chlorwasserstoffgasstrom am Rückflußkühler gekocht und hierauf bei 0° noch weiter gesättigt. Nach mehrtägigem Stehen bei tiefer Temperatur wird im Vakuum der Methylalkohol abdestilliert. Der Rückstand wird in Äther gelöst und mit einer Ammoniumcarbonatlösung diesem die unverestert gebliebene Nitrogentisinsäure entzogen. Der getrocknete Äther hinterläßt dann beim Abdestillieren fast reinen Ester. Ausbeute zirka 60%.

Man krystallisiert aus Benzol oder Wasser um und erhält aus diesen Lösungsmitteln gelbe kleine Nadelchen, die bei 158° schmelzen; einige Grade vor dem Schmelzen tritt starke Bräunung auf. Der Ester ist in Benzol sowie in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich, leichter wird er in der Siedehitze der beiden Lösungsmittel gelöst.

Von überschüssiger Kalilauge wird der Ester mit violetter Farbe gelöst. Beim starken Verdünnen einer solchen Lösung schlägt die Farbe allmählich nach Orange um.

<sup>1</sup> J. f. pr. Ch., (2), 48, 179 (1893).

Die wässrige Lösung des Esters gibt eine schmutziggrüne nach Rötlichgelb umschlagende Farbenreaktion mit Eisenchlorid.

Die Analysen stimmen auf den Ester der Nitrogentisinsäure.

0·2071 g gaben 0·3431 g CO<sub>2</sub>, 0·0585 g H<sub>2</sub>O.

0·1994 g verbrauchten bei der Methoxylbestimmung 18·92 cm<sup>3</sup> Thio-sulfat (1 cm<sup>3</sup> entspricht 0·001534 g OCH<sub>3</sub>).<sup>1</sup>

Gef. C 45·18, H 3·16, OCH<sub>3</sub> 14·55%; ber. für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N=C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>N (OCH<sub>3</sub>): C 45·07, H 3·28, OCH<sub>3</sub> 14·55%.

Der Nitrogentisinsäuremethylester entsteht auch aus dem Silbersalz mit Jodmethyl. Die Identifizierung geschah durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt.

## II. 3-Nitro-5-methyläthergentisinsäure (3-Nitro-2-oxy-5-methoxy-1-benzoesäure).

### 1. Nitrierung des 5-Methyläthergentisinsäuremethylesters. 3-Nitro-5-methyläthergentisinsäuremethylester.

Zur Darstellung des 5-Methyläthergentisinsäuremethylesters. Es wurde nach Graebe und Martz<sup>2</sup> aus Gentisinsäure die 5-Methyläthergentisinsäure dargestellt. Diese wird ohne weitere Reinigung, vereint mit der öligen Ausätherung ihrer Mutterlauge, nach dem Trocknen im Vakuum in Methylalkohol gelöst (auf 10 g zirka 50 cm<sup>3</sup> Methylalkohol) und die Lösung zuerst bei 0° mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, schließlich im weiteren Salzsäurestrom eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht und dann mehrere Tage stehen gelassen. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols bis auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens wird in Wasser gegossen und dieses ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Kaliumbicarbonatlösung geschüttelt und nach dem Abdestillieren des Äthers das zurückgebliebene Öl destilliert. Nach zweimaligem Fraktionieren erhielt ich den 5-Methyläthergentisinsäuremethyl-

<sup>1</sup> Nach einer neu ausgearbeiteten, demnächst zur Veröffentlichung kommenden Methode.

<sup>2</sup> Lieb. Ann., 340, 215—221 (1905).

ester rein, der bei  $255^{\circ}$  (unkorr.) konstant überging (Graebe und Martz geben  $235$  bis  $240^{\circ}$  an). Bei  $17\text{ mm}$  Druck destilliert der Ätherester bei  $146$  bis  $147^{\circ}$  über. Die Ausbeute betrug  $63$  bis  $70\%$ .

Es werden je  $2\text{ g}$  5-Methyläthergentisinsäuremethylester in  $10\text{ g}$  Eisessig gelöst und diese Lösung in einer Eis-Kochsalzmischung zum Erstarren gebracht. Dazu werden tropfenweise  $1\cdot5\text{ cm}^3$  rote, rauchende Salpetersäure ( $d\ 1\cdot52$ ) gegeben, wobei Verflüssigung eintritt. Bald beginnen sich darauf gelbe Blättchen abzuscheiden. Nachdem man 10 Minuten nach erfolgtem Eintragen der Salpetersäure in der Kältemischung hat stehen lassen, ist die Reaktion beendet und man gießt auf Eis aus. Die abgeschiedenen Blättchen ( $0\cdot7\text{ g}$ ) werden abfiltriert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Durch Einengen der salpetersauren Mutterlauge im Vakuum kann eine weitere Menge unreinen Nitroesters gewonnen werden.

Der entstandene 3-Nitro-5-methyläthergentisinsäuremethylester krystallisiert aus heißem Methylalkohol in langen gelben Nadeln, die bald zu Blättchen zerfallen. Der Schmelzpunkt liegt zwischen  $138$  und  $139^{\circ}$ . Dieser Ester ist in Methylalkohol und Benzol erst in der Siedehitze leicht löslich, bei gewöhnlicher Temperatur ist er darin wenig löslich.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz stimmen auf einen Nitromonomethyläthergentisinsäuremethylester.

$0\cdot1904\text{ g}$  gaben  $0\cdot3303\text{ g CO}_2$ ,  $0\cdot0686\text{ g H}_2\text{O}$ .

$0\cdot2100\text{ g}$  gaben nach Zeisel  $0\cdot4286\text{ g AgJ}$ .

Gef. C  $47\cdot31$ , H  $4\cdot03$ ,  $\text{OCH}_3$   $26\cdot96\%$ ; ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{N} = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}(\text{OCH}_3)_2$ : C  $47\cdot56$ , H  $3\cdot99$ ,  $\text{OCH}_3$   $27\cdot32\%$ .

Das Kaliumsalz. Wird der 3-Nitro-5-methyläthergentisinsäuremethylester in wenig Wasser verteilt und bei  $0^{\circ}$  mit einem kleinen Überschuß von Kalilauge (1 Mol Ester auf 1 Mol Kaliumhydroxyd) versetzt, so beginnt sich aus der roten Lösung bald ein roter Niederschlag auszuscheiden, welcher das Kaliumsalz des Esters ist.  $0\cdot286\text{ g}$  des Esters gaben  $0\cdot308\text{ g}$  Kaliumsalz.

$0\cdot2143\text{ g}$  des Kaliumsalzes gaben  $0\cdot0714\text{ g K}_2\text{SO}_4$ .

Gef. K  $14\cdot95\%$ ; ber. für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6\text{NK}$ : K  $14\cdot74\%$ .

Die wässrige Lösung des Salzes ist orange gefärbt. Beim Ansäuern tritt ein noch in sehr großer Verdünnung deutlich wahrnehmbarer Farbenwechsel in Zitronen(Hell)gelb ein.

### 2. 3-Nitro-5-methyläthergentisinsäure.

Diese Säure wird durch Verseifung des soeben beschriebenen Esters gewonnen. Dieser wird in siedendem Wasser (auf 1 Teil Ester etwa 10 Teile Wasser) suspendiert und durch tropfenweisen Zusatz von Kalilauge mit Vermeidung eines größeren Überschusses verseift. Beim Erkaltenlassen der heißen Lösung scheidet sich in filzigen gelben Nadeln ein Kaliumsalz aus, 2 g Ester gaben 2·1 g des Kaliumsalzes. Die Analyse zeigt, daß auf 1 Mol Säure 1 Mol Kalium kommt.

0·2179 g bei 100° getrockneten Salzes gaben 0·0740 g  $K_2SO_4$ .

Gef. K 15·23 %; ber. für  $C_8H_7O_6NK$ : K 15·57 %.

Die Lauge dieses Kaliumsalzes gab beim Ansäuern 0·23 g 3-Nitro-5-methyläthergentisinsäure vom Schmelzpunkt 177 bis 178°. Aus dem Monokaliumsalz erhält man durch Zersetzung mit Säure denselben Stoff.<sup>1</sup>

Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man lange gelbe Nadeln, die bei 181° schmelzen. Die Säure ist in Wasser mäßig, leichter in der Siedehitze löslich, sehr leicht ist sie in Methylalkohol löslich. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rötlichbraune Farbenreaktion.

Verdünte Kalilauge löst die Säure mit orangeroter Farbe auf.

Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz stimmt auf die Nitromonomethyläthergentisinsäure.

0·1656 g gaben 0·2841 g  $CO_2$ , 0·0470 g  $H_2O$ .

Gef. C 44·90, H 3·17 %; ber. für  $C_8H_7O_6N$ : C 45·07, H 3·31 %.

Veresterung. Um die Frage nach der Konstitution dieser Säure zu lösen, war die Veresterbarkeit derselben mit Alkohol und Salzsäuregas zu untersuchen. Die Nitromonomethyläther-

<sup>1</sup> Ein Versuch, durch Methylierung dieses Kaliumsalzes die Konstitution desselben aufzuklären, gab kein einheitliches Methylierungsprodukt.

gentisinsäure wurde in Methylalkohol gelöst und die Lösung längere Zeit in mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Zustande am Rückflußkühler gekocht und beim Erkaltenlassen ebenfalls mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Schon beim Erkalten schieden sich gelbe Blättchen von fast reinem Ester ab. 0·3 g Säure gaben 0·29 g Ester.

Dieser Ester ist, was Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt bestätigen, identisch mit dem durch Nitrierung des 5-Methyläthergentisinsäuremethylesters gewonnenen.

### III. 3-Nitrodimethyläthergentisinsäure (3-Nitro-2, 5-dimethoxy-1-benzoesäure).

#### 1. 3-Nitrodimethyläthergentisinsäuremethylester.

a) Darstellung aus der Nitrogentisinsäure. Wird reine, in Äther suspendierte Nitrogentisinsäure mit diazomethanhaltigem Äther zusammengebracht, so tritt unter stürmischer Stickstoffentwicklung, weshalb der Zusatz der ätherischen Diazomethanlösung langsam erfolgen soll, vollständige Methylierung ein. Es geht dabei bis auf eine kleine Menge eines braunen Stoffes alles in Lösung. Nach mehrtägigem Stehen mit überschüssigem Diazomethan wird der Äther abdestilliert und das zurückbleibende leicht zum Erstarren zu bringende Öl in Benzol gelöst. Aus dieser Lösung wird durch einen kleinen Petrolätherzusatz ein den gebildeten Nitrodimethyläthergentisinsäuremethylester verunreinigender brauner Stoff ausgefällt. Die filtrierte Lösung wird dann ziemlich stark eingeeengt. In der Kälte krystallisiert (nach eventuellem Zusatz von Petroläther) der Nitrogentisinsäuremethylester in dünnen weißen Nadeln aus. Schmelzpunkt 71 bis 72°.

Dieser Ester ist, wie aus dem Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt folgt, identisch dem durch Methylierung der 3-Nitro-5-methyläthergentisinsäure gewonnenen.

b) Darstellung aus der 3-Nitro-5-methyläthergentisinsäure. Wird diese in Äther gelöst und mit diazomethanhaltigem Äther behandelt, so resultiert ebenfalls der 3-Nitrodimethyläthergentisinsäuremethylester. Seine Aufarbeitung und

Reinigung geschieht so, wie bei *a* beschrieben. Die Ausbeuten sind in beiden Fällen sehr gut.

Der Ester krystallisiert aus Benzol in dünnen Nadeln, die bei 71 bis 72° (in zugeschmolzener Kapillare bestimmt) schmelzen.

Die Analyse spricht für den Nitrodimethyläthergentisinsäuremethylester.

0·1573 g gaben nach Zeisel 0·4585 g AgJ.

Gef. OCH<sub>3</sub> 38·59 %; ber. für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: OCH<sub>3</sub> 38·59 %.

### 2. 3-Nitrodimethyläthergentisinsäure.

Man erhält, wenn unter denselben Vorsichtsmaßregeln die Verseifung des vorstehend beschriebenen Nitrodimethyläthergentisinsäuremethylesters geleitet wird, wie bei der Darstellung der Nitrogentisinsäure beschrieben, die 3-Nitrodimethyläthergentisinsäure in fast quantitativer Ausbeute. Die Verseifung verläuft, da der Ester in heißem Wasser schmilzt und in Wasser wenig löslich ist, bedeutend langsamer als die zur Gewinnung der Nitrogentisinsäure.

Man erhält die freie Säure aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern; sie fällt als ein voluminöser, dem der 5-Nitroveratrumssäure täuschend ähnlich aussehender Niederschlag aus. Da die Säure in Wasser sehr schwer löslich ist, können die wässerigen Mutterlaugen vernachlässigt werden.

Zur Reinigung wird die 3-Nitrodimethyläthergentisinsäure aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält daraus lange, etwas gelb gefärbte Nadeln, die bei 181 bis 183° schmelzen. Die alkalische Lösung der Säure ist schwachgelb.

Die Analysen stimmen auf die erwartete Nitrodimethyläthergentisinsäure.

I. 0·2297 g gaben 0·3978 g CO<sub>2</sub>, 0·0780 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·1793 g gaben 0·3137 g CO<sub>2</sub>, 0·0671 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 47·23, H 4·71, N 3·79, ber. für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N: C 47·55, H 3·99 %.