

	Versuch.	Berechnet für C ₄ H ₄ (C ₂ H ₅) N.	
	I.	II.	III.
C	75.92	—	75.79
H	9.71	—	9.47
N		14.58 14.69	14.83

Bemerkenswerth ist es, dass der Siedepunkt wenig abweicht von dem des gewöhnlichen Pyrrols. (Pyrrol siedet bei 133° C., spec. Gew. 1.077.)

Das Aethylpyrrol scheint unter gewissen Umständen Verbindungen mit Brom einzugehen, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Es ist meine Absicht, den Einfluss der Wärme auch auf andere Aminsalze der Schleimsäure zu studiren, und ich hoffe bald der Gesellschaft weiteres mittheilen zu können. Ein vorläufiger Versuch macht die Bildung eines Diäthylpyrrols aus schleimsaurem Diäthylammonium wahrscheinlich.

Steevens' Hospital Laboratory, Dublin.

249. Ferd. Tiemann und Kaeta Ukimori Matsumoto: Ueber Abkömmlinge der Dimethylprotocatechusäure und der Vanillinsäure (Monomethylprotocatechusäure).

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXC; vorgetragen in der Sitzung vom 8. Mai von Hrn. Tiemann.)

Das häufige Vorkommen von Gliedern der Protocatechusäurereihe unter natürlichen und technischen Producten (Vanillin, Eugenol, Kreosol, Methylkreosol etc.) hat uns veranlasst, die nächsten Abkömmlinge der Dimethylprotocatechusäure, sowie der beiden Monomethyl-protocatechusäuren etwas eingehender zu studiren und erlauben wir uns, der Gesellschaft im Folgenden die bei unserer Untersuchung bislang erhaltenen Resultate mitzutheilen.

Dimethylprotocatechusäure.

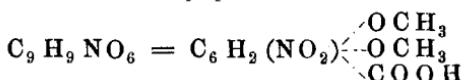
Die zu den nachstehenden Versuchen verwandte Dimethylprotocatechusäure ist durch Oxydation aus Methyleugenol dargestellt worden.

Um dabei eine gute Ausbeute zu erhalten, verfährt man zweckmässig wie folgt:

1 Theil Methyleugenol wird mit 10—15 Theilen Wasser von 80—90° zu einer Emulsion geschüttelt. In diese lässt man mittelst eines Hebels, dessen einen Schenkel man durch Einschaltung eines flexiblen Rohres beweglich gemacht hat, unter fortwährendem Umschütteln eine Lösung von 3½ Theilen Kaliumpermanganat in 20—30 Theilen Wasser von 80—90° fliessen. Die Chamäleonlösung entfärbt

sich anfangs sofort, später langsamer. Nachdem das ausgeschiedene Mangansperoxydhydrat sich abgesetzt hat und die darüber stehende Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist, filtrirt man und dampft das Filtrat auf ein geringes Volum ein. Aus der concentrirten Lösung fällt Salzsäure die gebildete Dimethylprotocatechusäure als eine kry-stallinische Masse. Man reinigt dieselbe durch wiederholtes Umkry-stallisiren aus siedendem Wasser und erhält sie so in weissen, bei 174—175° (uncorr.) schmelzenden Nadeln.

Nitrodimethylprotocatechusäure.



Behandelt man die soeben beschriebene Dimethylprotocatechusäure mit Salpetersäure, so wird eine nitrierte Säure neben indifferenten, in Ammoniak unlöslichen Nitroproducten gebildet, in gleicher Weise wie bei der Nitrirung der Anissäure neben Nitroanissäure auch nitrierte Anisole¹⁾ entstehen. Von den indifferenten Verbindungen erhält man eine desto grössere Menge, je concentrirter die angewandte Salpetersäure ist und je länger die Einwirkung derselben stattfindet. Die Darstellung von Nitrodimethylprotocatechusäure geschieht am besten nach folgendem Verfahren:

Reine bei 100° getrocknete Dimethylprotocatechusäure wird in einem Kolben mit überschüssiger Salpetersäure von 1.25 Vol. Gew. übergossen und damit auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt, bis die erste heftige Einwirkung vorübergegangen ist. Setzt man nun Wasser hinzu, so scheiden sich die Nitroproducte als gelbe, flockige Masse aus, oft aber nur langsam und nahezu vollständig erst nach längerem Stehen. Man wäscht wiederholt mit kaltem Wasser, um anhaftende Salpetersäure möglichst zu entfernen und digerirt die Masse danach bei gewöhnlicher Temperatur mit wässrigem Ammoniak. Die gebildete Nitrosäure wird als Ammoniaksalz gelöst, während die indifferenten Körper ungelöst zurückbleiben. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Salzsäure Mononitrodimethylprotocatechusäure, welche durch Umkristallisiren aus heissem Wasser sofort in völlig reinem Zustande gewonnen wird.

Versuche, die Mononitrosäure höher zu nitriren, blieben resultatlos; es spaltete sich dabei stets Kohlensäure ab und es entstanden die bereits erwähnten indifferenten Nitroproducte.

Die Elementaranalyse der vollständig getrockneten Nitrodimethyl-protocatechusäure führte zu folgenden Zahlen:

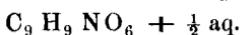
¹⁾ Salkowski, Ann. Chem. Pharm. CLXIII, 7.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C ₉	108	47.58	47.43
H ₉	9	3.96	4.12
N	14	6.17	—
O ₆	96	42.29	6.27
	227	100.00	—

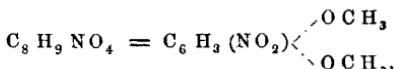
Die Substanz krystallisiert in gelben Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich sind. Die lufttrockene Verbindung enthält Krystallwasser, welches bei 100° langsam, aber vollständig ausgetrieben wird; die tiefgelbe Farbe derselben geht dabei in eine blassgelbe über. Eine durch längeres Trocknen der Substanz bei 100° ausgeführte Krystallwasserbestimmung ergab das folgende Resultat:

Theorie.	Versuch.
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 3.81	3.49

Die Zusammensetzung der Nitrodimethylprotocatechusäure im lufttrocknen Zustande wird daher durch die folgende Formel ausgedrückt:



Mononitrodimethylbrenzatechin.

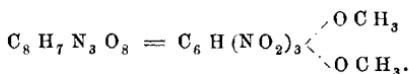


Die bei der Darstellung der Nitrodimethylprotocatechusäure als Nebenprodukte sich bildenden indifferenten Verbindungen bestehen aus verschiedenen Nitroderivaten des Dimethylbrenzatechins. Wenn man zur Nitrierung der Dimethylprotocatechusäure, wie angegeben, eine Salpetersäure von 1.25 Vol. Gewicht anwendet, so entsteht neben Nitrodimethylprotocatechusäure fast ausschliesslich Mononitrodimethylbrenzatechin. Um letzteres zu gewinnen, wird das durch Digerieren mit wässrigem Ammoniak von der vorhandenen Nitrosäure befreite Nitroproduct mit kaltem Wasser gewaschen, bis das anhaftende Ammoniak entfernt ist, und danach wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es gelingt so, wenn auch nur schwierig, den Körper von geringen Mengen gleichzeitig gebildeten Dinitrodimethylbrenzatechins zu trennen. Das von uns erhaltene Mononitrodimethylbrenzatechin, welches man nach den damit angestellten Elementaranalysen als reine Verbindung ansprechen darf, krystallisiert in schönen gelben, constant bei 95—96° (uncorr.) schmelzenden Nadeln, welche in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Bei den Bestimmungen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs in der obigen Substanz wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C ₈	96	52.45	52.45	52.57
H ₉	9	4.92	5.04	5.12
N	14	7.65	—	—
O ₄	64	34.98	—	—
	183	100.00	—	7.48

Trinitrodimethylbrenzcatechin.



Erhitzt man Mononitrodimethylbrenzcatechin mit rauchender Salpetersäure oder einem Gemische aus concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, so werden zwei weitere Wasserstoffatome in demselben gegen Nitrogruppen ausgetauscht, und es entsteht Trinitrodimethylbrenzcatechin. Weiter lässt sich jedoch die Nitrirung nach den von uns angestellten Versuchen nicht treiben, das letzte Wasserstoffatom des Benzolkerns bleibt selbst bei lange andauernder Einwirkung der Salpetersäure unersetzt. Das Trinitrodimethylbrenzcatechin ist eine gegen Säuren sehr beständige Verbindung und wird aus der Lösung in concentrirter Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure durch Wasser als weisse Masse gefüllt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Verbindung in weissen glänzenden Prismen, welche bei 144—145° (uncorr.) schmelzen und in Wasser unlöslich, dagegen in heissem Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Die mit dem Trinitrodimethylbrenzcatechin angestellten Elementaranalysen führen zu folgenden Zahlen:

	Theorie.	Versuch.	
C ₈	96	35.16	35.35
H ₇	7	2.56	2.61
N ₃	42	15.39	—
O ₈	128	46.89	15.42
	273	100.00	—

Wenn man eine alkoholische Lösung von Trinitrodimethylbrenzcatechin mit alkoholischem Ammoniak versetzt und kurze Zeit erhitzt, so scheidet sich eine rothe krystallisierte Verbindung aus, welche durch Unlöslichkeit in allen bekannten Lösungsmitteln ausgezeichnet ist. Wir werden über diese Substanz, welche voraussichtlich ein Trinitrophenylen diamin ist, in einer späteren Mittheilung berichten.

Bei Einwirkung einer Salpetersäure von 1.3—1.35 Vol. Gew. geht Mononitrodimethylbrenzcatechin in Dinitrodimethylbrenzcatechin über; es ist uns jedoch bis jetzt nicht gelungen, die letztere Verbindung vollständig zu isolieren. Die höheren Nitrosubstitutionsprodukte des Dimethylbrenzcatechins unterscheiden sich von den niederen durch eine geringere Löslichkeit in verdünntem Alkohol; dieses Verhalten ermöglicht die Reindarstellung der einfach nitrierten Verbindung.

Die Nitrodimethylprotocatechusäure ist eine einbasische Säure und bildet wohlcharakterisierte Salze und Aether.

Nitrodimethylprotocatechusäures Ammonium



Das Ammoniaksalz erhält man durch Auflösen der Säure in heissem, concentrirtem alkoholischen Ammoniak, am leichtesten, wenn man diese Operation in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° ausführt. Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in prachtvoll bläsigelben Nadeln aus, welche in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Das Ammoniaksalz verliert schon bei 100° theilweise sein Ammoniak und freie Säure wird dem entsprechend zurückgebildet; es ist daher unmöglich, das Salz durch Abdampfen einer Lösung der Nitrodimethylprotocatechusäure in wässrigem Ammoniak darzustellen.

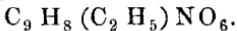
Wir hatten ursprünglich beabsichtigt, aus einer Dinitrodimethyl-protocatechusäure durch Behandlung mit Ammoniak eine der Chrysanisäure analog zusammengesetzte dinitrirtre, diamidirte Benzoësäure darzustellen. Es ist uns jedoch, wie schon bemerkt, nicht gelungen, eine dinitrirtre Dimethylprotocatechusäure zu erhalten, und bei Versuchen, in der Mononitrodimethylprotocatechusäure einen gleichen Austausch der Methoxylgruppen gegen Ammoniakreste zu bewirken, haben wir bis jetzt ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Bei der Digestion von nitrodimethylprotocatechusäurem Ammoniak mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak unter Druck und bei höherer Temperatur (200°) bilden sich allerdings basische Verbindungen, welche wir jedoch noch nicht in völlig reinem Zustande haben gewinnen können.

Nitrodimethylprotocatechusaures Silber $C_9 H_8 Ag NO_6$.

Dieses Salz scheidet sich als blassgelber Niederschlag aus, wenn man eine concentrirte wässrige Lösung von nitrodimethylprotocatechusäurem Ammoniak mit Silbernitrat versetzt. Das Salz ist in siedendem Wasser löslich und krystallisiert aus dieser Lösung beim Erkalten in schönen, grossen, blassgelben Nadeln. Die Verbindung ist sehr beständig und schwärzt sich am Licht nicht. Eine Bestimmung des Silbers in derselben ergab das folgende Resultat:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	32.33	32.20

Nitrodimethylprotocatechusaurer Aethyläther.



Zur Darstellung dieser Verbindung sättigt man eine Lösung von Nitrodimethylprotocatechusäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas, destillirt darauf den grössten Theil des überschüssigen Alkohols ab und fügt schliesslich Wasser hinzu, wodurch der gebildete Aether zunächst als gelbes Oel ausgeschieden wird. Dasselbe erstarrt nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet die Substanz perlmutterglänzende, bei $99-100^{\circ}$ (uncorr.) schmelzende, platte Prismen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind.

Die Elementaranalyse der reinen Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{11}	132	51.77
H_{13}	13	5.09
N	14	5.49
O_6	96	37.65
	255	100.00

Die obige Substanz lässt sich auch durch Nitiren des im Folgenden beschriebenen dimethylprotocatechusauren Aethyläthers gewinnen; in diesem Falle treten aber als Nebenproducte stets nitrirte Dimethylbrenzcatechine auf, von denen die Verbindung nur äusserst schwierig zu trennen ist. Letztere werden ausschliesslich gebildet, wenn man sehr starke Salpetersäure anwendet und dieselbe längere Zeit einwirken lässt; ein dinitrirter dimethylprotocatechusaurer Aethyläther konnte daher nicht erhalten werden.

Dimethylprotocatechusaurer Aethyläther. $C_9H_9(C_2H_5)O_4$.

Diese Verbindung wird in analoger Weise wie der nitrodimethylprotocatechusaure Aethyläther, d. i. durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Dimethylprotocatechusäure mit Salzsäuregas, Abdestilliren des überschüssigen Alkohols und Ausfällen mit Wasser erhalten.

Der ausgeschiedene ölige Körper wird nach dem Trocknen destillirt; das Destillat erstarrt beim Erkalten zu einer weissen kristallinischen Masse. Dieselbe wird mit stark verdünntem Alkohol gewaschen und darauf aus möglichst wenig heissem Alkohol umkristallisiert.

Der so dargestellte dimethylprotocatechusaure Aethyläther bildet farblose, in Aether und Alkohol leicht lösliche, in Wasser unlösliche Nadeln, deren Schmelzpunkt bei $43-44^{\circ}$ liegt, und welche bei 295 bis 296° (uncorr.) unzersetzt sieden.

Eine von der Substanz gemachte Verbrennung ergab die folgenden Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{11}	132	62.85	62.80
H_{14}	14	6.67	6.88
O_4	64	30.48	—
	210	100.00	

Amidodimethylprotocatechusäure-Chlorhydrat-Zinnchlorür.



Behandelt man eine Lösung von Nitrodimethylprotocatechusäure in heissem Wasser mit Zinn und Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend braungelb, wird aber nach einiger Zeit wieder vollständig farblos. Wenn man nun von dem unangegriffenen Zinn abfiltrirt und das Filtrat auf ein geringes Volum eindampft, so scheiden sich beim Erkalten gelbfärbte Krystalltafeln aus, welche durch wiederholtes Umkristallisiren aus Wasser frei von anhaftendem Zinnchlorür und vollständig farblos erhalten werden. Die so dargestellte

Verbindung ist das Zinnchlorürdoppelsalz der chlorwasserstoffsäuren Amidodimethylprotocatechusäure.

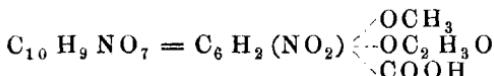
Die Bestimmungen des Chlors und Zinns in der reinen Substanz ergaben die folgenden Resultate:

	Berechnet.	Gefunden
Cl	25.20	25.02
Sn	27.93	28.10

Durch Zersetzen des in stark verdünnter Säure gelösten Zinnchlorürdoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man eine farblose Lösung der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Amidodimethylprotocatechusäure. Die Verbindung ist jedoch ungemein unbeständig; die Flüssigkeit färbt sich selbst bei vorsichtigstem Eindampfen zuerst grün, dann blau und endlich tief dunkel violett, und die zuletzt anschiesenden Krystallnadeln des Dimethylprotocatechusäurechlorhydrats konnten von den beigemengten, färbenden Zersetzungspredicthen bis jetzt nicht getrennt werden.

Versuche, die freie Amidodimethylprotocatechusäure aus der wässrigen Lösung ihres chlorwasserstoffsäuren Salzes durch essigsaurer Natrium in reinem Zustande abzuscheiden, blieben, da die freie Säure noch weit leichter zersetzbare ist als ihre Chlorwasserstoffsäure-Verbindung, ebenfalls resultatlos.

Nitroacetvanillinsäure.



Die Vanillinsäure, eine Monomethylprotocatechusäure, lässt sich nicht direct nitiren. Bei Einwirkung von starker Salpetersäure wird dieselbe zersetzt und bis zu Oxalsäure oxydiert. Die Nitrirung gelingt jedoch, wenn man an Stelle der Vanillinsäure Acetvanillinsäure anwendet. Uebergiesst man die letztere in einem Kolben mit wenig rauchender Salpetersäure, so erfolgt sofort eine heftige Einwirkung, welche man durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser mässigen muss, um eine zuweitgehende Zersetzung zu verhüten. Nachdem die Entwicklung rother Dämpfe aufgehört hat, fügt man zu der gut gekühlten Flüssigkeit tropfenweise noch etwas rauchende Salpetersäure. Sobald dieselbe unter den angegebenen Bedingungen nicht mehr einwirkt, d. h. keine erneute Gasentwicklung hervorruft, giesst man den Inhalt des Kolbens in einem dünnen Strahle in haltes Wasser. Bei längerem Stehen, rascher bei Umrühren mit einem Glasstabe, scheidet sich das Nitroproduct theilweise in Gestalt krystallinischer Flocken, theilweise als gelbe, klebrige Masse, welche nach kurzer Zeit vollständig erstarrt, ab. Die Ausscheidung geht schneller von Statten und erfolgt vollständiger, wenn man den grösseren Theil der vorhan-

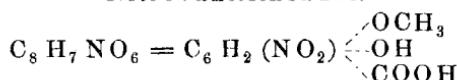
denen freien Salpetersäure durch Natriumcarbonat neutralisiert. Die rohe Nitroacetvanillinsäure wird durch Waschen mit Wasser von anhaftender Salpetersäure befreit und durch Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Die mit der reinen Verbindung angestellten Elementaranalysen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C ₁₀	120	47.06
H ₉	9	3.53
N	14	5.49
O ₇	112	43.92
	255	100.00

Die Nitroacetvanillinsäure krystallisiert in feinen, farblosen Nadeln, welche bei 181—182° (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Sie löst sich nicht in kaltem, schwierig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen derselben mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol entwickelt sich ein deutlicher Essigäthergeruch, ein Beweis von der noch vorhandenen Acetylgruppe.

Nitrovanillinsäure.



Nitroacetvanillinsäure wird durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge leicht zu nitrovanillinsaurem und essigsaurer Natrium zerstellt. Aus der durch Eindampfen concentrirten und vollständig erkalten Flüssigkeit wird die Nitrovanillinsäure durch verdünnte Schwefelsäure als weisse, krystallinische Masse gefällt. Man reinigt dieselbe durch wiederholtes Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol. Sie bildet in völlig reinem Zustande weisse, glänzende, specifisch schwere Nadeln und fängt bei 210° an, sich zu zersetzen, ohne jedoch bei dieser Temperatur schon zu schmelzen. Die Säure ist schwer löslich selbst in heissem Wasser, aber einmal gelöst, scheidet sie sich erst nach längerer Zeit und zunächst stets als Oel aus, welches nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt. In Alkohol und Aether ist die Verbindung leicht löslich.

Die Bestimmungen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs in derselben führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C ₈	96	45.07
H ₇	7	3.28
N	14	6.57
O ₆	96	45.08
	213	100.00

In wässrigem Ammoniak löst sich die Nitrovanillinsäure mit gelber Farbe auf; allein beim Verdampfen dieser Lösung wird nicht das reine Ammoniaksalz, sondern dieses gemengt mit freier Säure erhalten. Neutralisiert man aber die Nitrovanillinsäure mit Natriumhydrat und dampft genügend ein, so scheidet sich das Natriumsalz derselben beim Erkalten in schönen gelben Nadeln aus.

250. A. Oppenheim: Bemerkungen über Hrn. Böttinger's Oxyuvitinsäuren.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Hr. Böttinger hat in der letzten Nummer dieser Berichte (S. 805 ff.) die Ueberführung der Uvitinsäure in zwei Oxyuvitinsäuren mitgetheilt, von denen die eine identisch mit der von Hrn. Pfaff und mir beschriebenen Oxyuvitinsäure sein soll.

Diese Ansicht geht von der Voraussetzung aus, dass die letztere ein Derivat der gewöhnlichen Uvitinsäure sein könne, während mein Mitarbeiter und ich das Gegentheil behauptet und, wie ich glaube, auch mit Sicherheit bewiesen haben. In der Uvitinsäure wird, da sie aus dem Mesitylen gewonnen werden kann, die Stellung der drei Seitenketten als 1:3:5 angenommen. In unserer Oxyuvitinsäure dagegen wird die Stellung 1:3 von den Gruppen OH und CH₃ occupirt. Denn, dass das aus ihr gewonnene Kresol nur Metakresol ist, geht unzweifelhaft aus den characteristischen Schmelzpunkten namentlich der aus ihr gewonnenen Aethyloxybenzoësäure und Oxybenzoësäure, sowie aus dem Schmelzpunkt der aus ihr gewonnenen Kresotinsäure und aus den Siedepunkten des nicht erstarrenden Kresols und seines Aethyläthers hervor. Daraus folgerten wir aber mit Nothwendigkeit, dass ihr eine andere als die gewöhnliche Uvitinsäure zu Grunde liegt¹⁾.

Während in unserer ersten Mittheilung über diesen Gegenstand²⁾ die Frage offen gelassen wurde und wir sogar zu der Ansicht hinneigten, welche Hr. Böttinger für die unsrige hält, bestimmte uns bereits vier Wochen später, die Bildungsweise unserer Säure in einer neuen Mittheilung³⁾ diejenige Stellung anzunehmen, welche wir vor etwa einem Jahr in unserer letzten gemeinsamen Veröffentlichung mit Gründen ausführlich belegt haben. Dass trotz dessen der Name Oxyuvitinsäure gewählt und beibehalten ward, geschah aus demselben Bequemlichkeitsgrunde, welcher dazu geführt hat isomere Substanzen, wie die drei Phtalsäuren, die drei Oxybenzoësäuren u. s. w.

¹⁾ Diese Ber. VIII, 884 — 890.

²⁾ Diese Ber. VII, 929 ff.

³⁾ Monatsber. der k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, 23. Juli 1874, S. 508.