

0.2142 g Sbst.: 0.5199 g  $\text{CO}_2$ , 0.0941 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ . Ber. C 66.42, H 4.80.

Gef. » 66.19, » 4.88.

Die Säure löst sich etwa in der zehnfachen Menge siedendem Alkohol, ähnlich in Eisessig und Aceton, etwas schwerer in Nitrobenzol, Toluol und Aether. In Chloroform ist sie schwer löslich, in Wasser und besonders in Ligroin fast unlöslich. Das Silber- und Kupfer-Salz bilden farblose, bezw. grüne, rechteckige Blättchen, das Bleisalz kurze Prismen. Das Baryumsalz, welches von den genannten Salzen am leichtesten löslich ist, krystallisirt in feinen Nadeln.

### 503. R. Pschorr und C. Sumăleanu: Ueber *o*-Nitrovanillin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 17. November; vorgetragen in der Sitzung am 18. November von Hrn. R. Pschorr.)

Von Nitroderivaten des Vanillins,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO})(\text{OCH}_3)(\text{OH})$  [1 : 3 : 4], ist bisher nur eins, das 5-Nitro-Vanillin, bekannt. Dasselbe wurde von W. Vogl<sup>1)</sup> erhalten bei der Einwirkung von concentrirter, mit salpetriger Säure gesättigter Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Vanillin. Eine Nitrirung des Vanillins durch Lösen der Substanz in concentrirter Salpetersäure gelingt nicht, da Vanillin hierbei, wie Tiemann gezeigt hat, zu Oxalsäure oxydirt wird. Wir konnten jedoch auf andere Weise zu neuen Nitroderivaten dieses Aldehyds gelangen, indem wir an Stelle des Vanillins die von Tiemann bereits dargestellten Derivate desselben, Acetvanillin<sup>2)</sup> und Vanillinmethyläther<sup>3)</sup>, in Salpetersäure lösten und die Nitroproducte durch Ausfällen mit Wasser isolirten.

Um zunächst zu entscheiden, ob bei der Nitrirung der beiden genannten Vanillinderivate das gleiche Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe ersetzt sei, wurde das Acetnitrovanillin verseift und das entstandene Nitrovanillin methyliert. Der entstandene Nitrovanillinmethyläther erwies sich in seinen physikalischen Eigenschaften völlig verschieden von dem durch Nitrirung von Vanillinmethyläther gebildeten Product.

Vanillin zeigt hierin das gleiche Verhalten wie Vanillinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{OCH}_3)(\text{OH})$  [1 : 3 : 4]. Denn nach den Versuchen von Tiemann<sup>4)</sup> wird auch Letztere durch Salpetersäure völlig oxydirt, während sich Acet- und Methyl-Vanillinsäure direct nitriren lassen.

<sup>1)</sup> Monatsh. 20, 383.

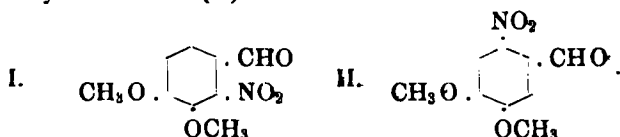
<sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 647.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 8, 1135.

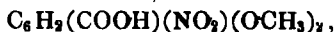
<sup>4)</sup> Diese Berichte 9, 945.

Auch hier konnten Tiemann und Matsumoto feststellen, dass die Nitrogruppe in den beiden Fällen in eine verschiedene Stellung eintrat. Denn in analoger Weise, wie von uns 2 verschiedene Nitrovanillinmethyläther, wurden von ihnen 2 Nitroveratrumsäuren erhalten.

Für die Aufklärung der Constitution der Nitro-Vanillinderivate lagen bei den Aldehyden die Umstände günstiger, als bei den entsprechenden Säuren. So könnte in erster Linie durch die Indigo-reaction festgestellt werden, dass bei beiden Nitro-Vanillinmethyläthern die Nitrogruppe in die *o*-Stellung zur Aldehydgruppe getreten war. Es musste also im einen Fall ein vicinales (I), im anderen Fall ein symmetrisches (II) Derivat entstanden sein.



Durch Oxydation wurden die beiden Aldehyde in die entsprechenden Nitroveratrumsäuren,

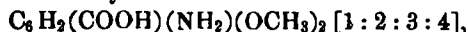


übergeführt. Da dieselben identisch waren mit den vorerwähnten von Tiemann und Matsumoto dargestellten Nitrosäuren, so gilt auch für Letztere die *o*-Stellung der Nitrogruppe zum Carboxyl.

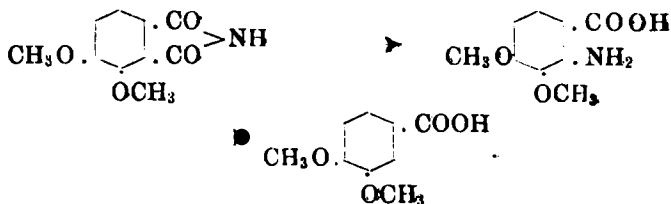
Tiemann und Matsumoto hatten beim Versuch, diese Nitroveratrumsäuren in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, keine Aminverbindungen isoliren können, es gelang ihnen dies nur bei der Verarbeitung der veresterten Säuren.

Dagegen erhielten wir bei Anwendung von Eisenoxydulhydrat und Ammoniak als Reduktionsmittel aus der vom Acetnitrovanillin abgeleiteten Nitromethylvanillinsäure eine farblose, gut krystallisirende Aminoveratrumsäure.

Eine 3,4-Dimethoxyanthranilsäure von der Constitution,



ist auf anderem Wege von Kühn<sup>1)</sup> dargestellt worden. Ihre Constitution ergibt sich einerseits aus dem Uebergang des Hemipinimids in diesen Körper, andererseits aus der Umwandlung des Letzteren in Veratrumsäure:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 810.

Ein eingehender Vergleich unserer Aminoveratrumsäure mit der von Kühn dargestellten 3,4-Dimethoxyanthranilsäure ergab, dass beide identisch waren. Ausserdem gelang es uns, diese Amidosäure in Hemipinsäure,  $C_6H_2(COOH_2)(OCH_3)_2$  [1:2:3:4] überzuführen.

Es ist somit für das Acetnitrovanillin die vicinale Structur erwiesen, für den durch Nitriren von Vanillinmethyläther dargestellten Nitrovanillinmethyläther kann als *o*-Nitroaldehyd nur die symmetrische Formel in Betracht kommen. Da ein Gleiches für die Derivate gilt, und aus Acetvanillin und Acetvanillinsäure einerseits, aus Vanillinmethyläther und Methylvanillinsäure andererseits gleiche Nitroveratrumsäuren sich ableiten, so ist auch für die von Tiemann und Matsmoto dargestellten Nitrovanillinsäuren die Constitution festgestellt.

Vorliegende Versuche wurden unternommen, da die *o*-Nitroderivate des Vanillins von dem Einen von uns als Ausgangsmaterial für synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe verwandt wurden.

### Experimentelles.

Acetvanillin,  $C_6H_3(CHO)(OCH_3)(O.COCH_3)$ .

Es gelang uns, die Darstellung des Acetvanillins bedeutend einfacher zu gestalten, als sie Tiemann und Nagai<sup>1)</sup> angegeben haben. Anstatt eine ätherische Lösung von Essigsäureanhydrid auf bei 100° getrocknetes Vanilinnatrium längere Zeit einwirken zu lassen, wird Vanillin in berechneter Menge Normalkalilauge gelöst und mit der ätherischen Lösung von wenig mehr, als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid einige Male durchgeschüttelt. Hierbei verschwindet die rothbraune Färbung der wässrigen Schicht, und es scheidet sich das Acetvanillin zum Theil in farblosen Krystallen ab. Diese bringt man durch Aetherzusatz in Lösung und dampft Letzteren, nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat ein. Das Acetvanillin hinterbleibt als fast farblose, krystallinische Masse, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

Die Ausbeute beträgt ca. 95 pCt. der Theorie. In seinen Eigenschaften stimmt das so gewonnene Acetvanillin mit dem von Tiemann und Nagai erhaltenen völlig überein.

0.2114 g Sbst.: 0.4774 g  $CO_2$ , 0.1005 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{10}O_4$ . Ber. C 61.85, H 5.15.

Gef. » 61.60, » 5.28.

(*v*)-*o*-Nitroacetvanillin,

$C_6H_2(CHO)(NO_2)(OCH_3)(O.COCH_3)$  [1:2:3:4].

Gut getrocknetes Acetvanillin wird unter Eiskühlung und Rühren in die 4-fache Menge rother, rauchender Salpetersäure in kleinen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 647.

Portionen langsam eingetragen, sodass die Temperatur der Flüssigkeit  $+6^{\circ}$  nicht übersteigt. Die Substanz löst sich unter starker Wärmeentwicklung mit dunkelrother Farbe auf.

Giesst man die Reaktionsmasse in Eiswasser, so scheidet sich das Nitroproduct als anfangs ölig, bald fest werdender Niederschlag ab. Derselbe wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten fällt auf vorsichtigen Zusatz von Wasser und unter Reiben mit dem Glasstab das Nitroacetvanillin in farblosen, lanzettförmigen, flachen Nadeln aus, die bei  $85-87^{\circ}$  schmelzen und am Licht rasch eine gelbe Färbung annehmen. Die Ausbeute beträgt 70–75 pCt. der Theorie.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in den meisten, gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln, weniger löslich in heissem Ligroin, Petroläther oder Wasser, schwer löslich in diesen Solventien in der Kälte. Aus heissem Ligroin krystallisirt der Aldehyd in kleinen, derben, zu Ketten vereinigten Prismen.

0.1871 g Subst.: 0.3441 g  $\text{CO}_2$ , 0.0692 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2044 g Subst.: 10.5 ccm N ( $15^{\circ}$ , 761 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_6$ . Ber. C 50.21, H 3.77, N 5.86.

Gef. » 50.16, » 4.13, » 6.02.

Das in essigsaurer Lösung dargestellte Phenylhydrazon des *o*-Nitroacetvanillins krystallisirt in rothbraunen, dünnen, meist sechseckigen Blättchen. Dieselben schmelzen bei  $154^{\circ}$  (corr.) und sind leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, Essigester, heissem Alkohol und Eisessig.

Analyse der bei  $110^{\circ}$  getrockneten Substanz.

0.1374 g Subst.: 0.2930 g  $\text{CO}_2$ , 0.0576 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1358 g Subst.: 15 ccm N ( $19^{\circ}$ , 767 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$ . Ber. C 58.35, H 4.55, N 12.77.

Gef. » 58.16, » 4.66, » 12.81.

(v)-*o*-Nitrovanillin,  $\text{C}_8\text{H}_2(\text{CHO})(\text{NO}_2)(\text{OCH}_3)(\text{OH})$  [1 : 2 : 3 : 4].

1 Theil Nitroacetvanillin wird in 10 Theilen Wasser suspendirt und nach Zugabe von 2–3 Theilen 33-procentiger Natronlauge erwärmt, bis völlige Lösung eintritt. Das durch verdünnte Salzsäure aus der dunkelroth gefärbten Lösung krystallinisch gefällte Nitrovanillin wird aus der 40-fachen Menge heissem Wasser umkrystallisirt. Aus stark concentrirter wässriger Lösung, wie 1 : 20, fällt die Substanz anfangs ölig aus. Das Nitrovanillin ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Essigester, schwerer löslich in heissem Chloroform, Benzol oder Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, heissem Toluol, Ligroin und Petroläther. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei  $137^{\circ}$  (corr.) schmelzen und sich am Licht rasch braun färben.

0.2310 g Sbst.: 0.3984 g  $\text{CO}_2$ , 0.0780 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1935 g Sbst.: 11.8 ccm N ( $18^\circ$ , 762 mm).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$ . Ber. C 48.83, H 3.55, N 7.10.

Gef. » 49.16, » 3.67, » 7.06.

Das Phenylhydrazon des *o*-o-Nitrovanillins wurde aus essigsaurer Lösung in ziegelrothen Prismen erhalten, die bei  $161-162^\circ$  schmolzen.

0.1709 g Sbst.: 0.3658 g  $\text{CO}_2$ , 0.0682 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1485 g Sbst.: 19.2 ccm N ( $21^\circ$ , 764 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ . Ber. C 58.54, H 4.53, N 14.63.

Gef. » 58.88, » 4.43, » 14.76.

(*v*)-*o*-Nitrovanillinmethyläther,

$\text{C}_8\text{H}_2(\text{CHO})(\text{NO}_2)(\text{OCH}_3)_2$  [1 : 2 : 3 : 4].

*o*-Nitrovanillin wird in der berechneten Menge Normalkalilauge gelöst und in Druckflaschen unter Schütteln mit etwas mehr, als der berechneten Menge Jodmethyl 2—3 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt. Nach beendeter Reaction entzieht man der Flüssigkeit den als Oel suspendirten Nitrovanillinmethyläther durch Aether, schüttelt die ätherische Lösung einige Male mit verdünnter Natronlauge durch und trocknet sie über Kaliumcarbonat. Die Substanz hinterbleibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels als bald krystallisirendes Oel. Rein erhält man das Product durch Lösen in der doppelten Menge Alkohol und Fällen mit der vierfachen Menge Wasser. Es krystallisirt in länglichen Prismen, die sich am Licht langsam gelb färben. Der Nitrovanillinmethyläther ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther. In letzteren Solventien ist er fast unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich.

0.2006 g Sbst.: 0.3767 g  $\text{CO}_2$ , 0.0781 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1444 g Sbst.: 7.8 ccm N ( $9^\circ$ , 768 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_5$ . Ber. C 51.18, H 4.26, N 6.63.

Gef. » 51.21, » 4.33, » 6.57.

Das Phenylhydrazon des (*v*)-*o*-Nitrovanillinmethyläthers krystallisirt aus Eisessig in safrangelben, vielfach auf einander gelagerten Tafeln, welche bei  $194^\circ$  (corr.) schmelzen.

0.1928 g Sbst.: 23.8 ccm N ( $24^\circ$ , 760 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$ . Ber. N 13.95. Gef. N 13.85.

(*v*)-*o*-Nitroveratrumsäure,

$\text{C}_8\text{H}_2(\text{COOH})(\text{NO}_2)(\text{OCH}_3)_2$  [1 : 2 : 3 : 4].

Diese Säure wird erhalten, wenn man (*v*)-*o*-Nitrovanillinmethyläther in der berechneten Menge Normalkalilauge löst und bei Wasserbadtemperatur mit wenig überschüssigem Kaliumpermanganat oxydirt. Etwa unveränderter Aldehyd lässt sich durch Ausäthern der filtrirten,

gelbgefärbten, alkalischen Lösung entfernen. Aus dieser wird beim Ansäuern die Nitrosäure in farblosen Nadeln erhalten, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, den gleichen Schnmp.  $200-202^{\circ}$  ( $202-204^{\circ}$  [corr.]) zeigen, wie die von Matsumoto dargestellte Dimethylätherisonitroprotocatechusäure<sup>1)</sup>. Die Identität der beiden Säuren lässt sich ferner durch Vergleich der Methylester feststellen. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure erhält man den in Nadeln krystallisirenden Ester, welcher, wie gefordert, bei  $127-128^{\circ}$  schmilzt.

Die (o)-Nitroveratrumsäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, heissem Eisessig, Toluol, schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, Ligroin und Petroläther.

0.1736 g Sbst.: 0.3016 g  $\text{CO}_2$ , 0.0636 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1174 g Sbst.: 6.4 ccm N ( $22^{\circ}$  754 mm)

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_6$ . Ber. C 47.58, H 3.96, N 6.17.

Gef. » 47.38, » 4.07, » 6.13.

#### (o)-o-Aminoveratrumsäure

$\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})(\text{NH}_2)(\text{OCH}_3)_2$  [1 : 2 : 3 : 4].

Wie Matsumoto<sup>2)</sup> gezeigt hat, gelingt die Reduction von Nitroveratrumsäure nicht mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Dagegen lässt sich die (o)-o-Aminoveratrumsäure bei Anwendung von Eisenoxydulhydrat als Reductionsmittel gewinnen. Zu diesem Zweck werden 180 g Eisensulfat in 450 g Wasser gelöst und mit überschüssigem concentrirtem Ammoniak gefällt. In das auf  $92^{\circ}$  erhitzte Gemenge trägt man die ammoniakalische Lösung von 20 g Nitroveratrumsäure in kleinen Portionen ein und hält die Mischung noch circa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang im Sieden. Aus der heiss filtrirten Lösung fällt nach dem Erkalten beim Ansäuern die Amidosäure krystallinisch nieder. Zweckmässig ist es, zur Reinigung die ausgeschiedene Amidosäure durch einen Ueberschuss an Salzsäure wieder zu lösen, die Lösung zu filtriren und aus derselben durch Zusatz von Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction die Amidosäure wieder abzuscheiden. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Einengen und Ausäthern weitere Mengen der Dimethoxyanthranilsäure gewinnen. Die Ausbeute beträgt circa 85 pCt. der Theorie. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwer löslich in heissem Wasser (ca. 1 : 200), heissem Ligroin oder Petroläther. In Uebereinstimmung mit den Angaben Kühn's<sup>3)</sup> wurde der Schmelzpunkt dieser Aminoveratrumsäure bei  $182^{\circ}$  ( $184^{\circ}$  [corr.]) gefunden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 134.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 135.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 810.

0.1749 g Sbst.: 0.3477 g  $\text{CO}_2$ , 0.0889 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1694 g Sbst.: 10.9 ccm N (24°, 754 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_4$ . Ber. C 54.82, H 5.58, N 7.11.

Gef. » 54.22, » 5.65, » 7.15.

Zum weiteren Vergleich der von uns erhaltenen Aminoveratrumsäure mit der von Kühn aus dem Hemipinimid gewonnenen Dimethoxyanthranilsäure wurde die

(*o*)-*o*-Acetaminoveratrumsäure,

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{NH} \cdot \text{COCH}_3)(\text{OCH}_3)_2$  [1 : 2 : 3 : 4],

nach der Vorschrift von Kühn<sup>1)</sup> dargestellt. Aus Aceton krystallisiert dieselbe in farblosen Nadeln, welche den von Kühn angegebenen Schmp. 189° (191° [corr.]) besitzen.

0.1702 g Sbst.: 0.3442 g  $\text{CO}_2$ , 0.0870 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1440 g Sbst.: 7.1 ccm N, (14°, 760 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_5$ . Ber. C 55.23, H 5.44, N 5.86.

Gef. » 55.16, » 5.68, » 5.80.

Um jeden Zweifel an der Constitution der von uns aus Acet-nitrovanillin abgeleiteten Amidoveratrumsäure auszuschliessen, wurde dieselbe in

Hemipinsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{OCH}_3)_2$  [1 : 2 : 3 : 4],

übergeführt. Die salzsaure Diazolösung der Aminoveratrumsäure fügt man unter Umschütteln allmählich zu einer warmen wässrigen Lösung der berechneten Menge Kupfercyanür und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Aus dem ausgeschiedenen Niederschlag liess sich ebensowenig wie aus der Flüssigkeit das gebildete Nitril frei von anorganischen Beimengen erhalten. Die ganze Reaktionsmasse wurde daher mit verdünnter Salzsäure gekocht, bis der Geruch nach Blausäure verschwunden war. Das Nitril wird hierdurch zu Hemipinsäure verseift, welche durch Ausäthern gewonnen werden kann.

Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt dieselbe nach dem Trocknen bei 100°, rasch erhitzt bei 175° (177° [corr.]), bei langsamen Erhitzen gegen 165°.

0.1712 g Sbst.: 0.3316 g  $\text{CO}_2$ , 0.0695 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ . Ber. C 53.09, H 4.42.

Gef. » 52.83, » 4.51.

0.3492 g neutr. hemipins. Silber gaben 0.1711 g Ag.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{Ag}_2$ . Ber. Ag 49.0, Gef. Ag 48.99.

Nach der Vorschrift von Wegscheider<sup>2)</sup> wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die warme alkoholische Lösung der Hemipinsäure neben wenig Diäthylester als Hauptproduct Monoäthylester gewonnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 810.

<sup>2)</sup> Monatsh. für Chem. 16, 38.

(s)-o-Nitrovanillinmethyläther,  
 $C_8H_7(CHO)(OCH_3)_2(NO_2)$  [1 : 3 : 4 : 6].

Der zur Nitrirung verwendete Vanillinmethyläther wird aus Vanillin, ebenso wie in methylalkoholischer Lösung nach der Vorschrift von Tiemann<sup>1)</sup>, auch in wässriger Lösung erhalten. Die Methylierung erfolgt dann unter den gleichen Bedingungen, wie dies bereits oben bei der Methylierung des Nitrovanillins angegeben wurde.

Die Nitrirung des Vanillinmethyläthers wird durch Eintragen des Aldehyds in die doppelte Menge concentrirter Salpetersäure bewirkt, wenn man dabei eine Temperatur von 5–10° innehält. Das Reactionproduct lässt sich durch Eiswasser aus der rothen Flüssigkeit als gelbe Krystallmasse fällen, die aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so feine, gelbe Nadeln, die bei 132–133° (corr.) schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig, heissem Alkohol, schwer löslich in Wasser oder Ligroin.

Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie. Geringer ist die Ausbeute an (s)-o-Nitrovanillinmethyläther, wenn die Nitrirung durch Lösen von Vanillinmethyläther in heisser, verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.16) erfolgt.

0.2005 g Sbst.: 0.3760 g CO<sub>2</sub>, 0.0808 g H<sub>2</sub>O.

0.1140 g Sbst.: 6.4 ccm N (9°, 758 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 51.18, H 4.26, N 6.63.

Gef. » 51.14, » 4.47, » 6.73.

In essigsaurer Lösung erhält man das Phenylhydrazon des (s)-o-Nitrovanillinmethyläthers als kupferglänzende, rothbraune, meist vierseitige Plättchen, welche bei 216–218° (corr.) schmelzen.

0.1731 g Sbst.: 21.6 ccm N (23°, 753 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. N 13.95. Gef. N 13.93.

(s)-o-Nitroveratrumsäure,  
 $C_8H_7(COOH)(OCH_3)_2(NO_2)$  [1 : 3 : 4 : 6].

Zur Darstellung dieser Säure verfährt man in gleicher Weise, wie dies bei der (v)-o-Nitroveratrumsäure angegeben ist. Die Ausbeute beträgt ca. 55 pCt. der Theorie. Die symmetrische Säure krystallisirt in gelblichen, bei 186–188° (188–190° corr.) schmelzenden Nadeln und unterscheidet sich von der vicinalen durch ihre grössere Löslichkeit in heissem Wasser. Dieselbe beträgt ungefähr 1 : 25. Leicht löslich ist die Säure ferner in Aether, Alkohol, Aceton, heissem Toluol oder Benzol, dagegen unlöslich in Ligroin.

0.1908 g Sbst.: 0.3317 g CO<sub>2</sub>, 0.0721 g H<sub>2</sub>O.

0.1762 g Sbst.: 9.8 ccm N (26°, 768 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>6</sub>. Ber. C 47.58, H 3.96, N 6.17.

Gef. » 47.41, » 4.19, » 6.24.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 1135.

Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure erhält man den Nitroveratrumsäuremethylester vom Schmp. 143—144°.

Die von uns aus Nitrovanillinmethyläther dargestellte Nitroveratrumsäure erwies sich somit identisch mit jener, welche Tiemann und Matsmoto durch Nitriren von Veratrumsäure erhalten haben.

**504. W. Muthmann und L. Stützel: Eine einfache Methode zur Darstellung der Schwefel-, Chlor- und Brom-Verbindungen der Ceritmetalle.**

(Eingegangen am 30. November.)

**1. Sulfide.**

Die Literatur über die Schwefelverbindungen der seltenen Erden ist eine recht dürftige. Zwar liegt eine Anzahl von Angaben verschiedener Forscher über diese Körper vor, doch dürfte keiner derselben sie in einigermassen reinem Zustande bis jetzt dargestellt haben. Die alten Versuche von Mosander und Berzelius<sup>1)</sup> bedürfen schon deshalb einer Revision, weil damals die Trennungsmethoden noch nicht gut ausgearbeitet waren und die Genannten bei ihren Versuchen wohl zweifellos von Erdgemischen ausgingen; ein Gleiches gilt von den Angaben von Frerichs und Smith<sup>2)</sup>, sowie von Lange<sup>3)</sup>.

Die sorgfältigsten Versuche über unsere Körper sind wohl von Didier<sup>4)</sup> ausgeführt worden. Derselbe erhitzte Cerdioxyd resp. Lanthanoxyd im Schwefelwasserstoffstrom auf ca. 600° und erhielt auf diese Weise Producte, welche nach seiner Angabe sauerstofffrei waren. Doch geht die Umsetzung, wie wir uns überzeugt haben, nur sehr langsam vor sich; besonders das Cerdioxyd verwandelt sich nur dann einigermassen vollständig in Cersulfid, wenn es als äusserst feines Pulver verwendet wird. Ein ganz sauerstofffreies Präparat konnte der Eine von uns, der schon vor 2 Jahren sich mit der Frage beschäftigte, nach Didier's Methode überhaupt nicht erhalten.

Wir haben nun eine äusserst bequeme und einfache Methode zur Herstellung der Sulfide benutzt, welche auf Umsetzung der wasserfreien Sulfate im Schwefelwasserstoffstrom beruht. Da man, wie später näher gezeigt werden soll, die Sulfide sehr leicht und quantitativ in wasserfreie Chloride und Bromide überführen kann, so ist damit

<sup>1)</sup> Berzelius, Lehrb., 5. Aufl. 2, 793.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 82, 132.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 19<sup>1</sup>, 359.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 100, 1462.