

Glasglocke im Kohlendioxydstrom abfiltrirt, ausgewaschen und in vacuo getrocknet wurden. Der noch feuchte Niederschlag löste sich in verdünntem Alkali mit den ursprünglichen Eigenschaften zu einer im reflectirten Licht trüben, kupferrothen, im durchfallenden Licht tiefblauen Flüssigkeit. In trocknem Zustande bildete die Substanz eine dunkelbraunrothe, glanzlose Masse, die sich ebenfalls mit den oben angegebenen Eigenschaften in Wasser löste. Bei längerer Aufbewahrung unter Luftabschluss trat Gelbildung, an der Luft Oxydation ein.

0.1322 g Sbst.: 0.0234 g CuO. Gef. 14.14.

Das flüssige Hydrosol schied auf Zusatz überschüssiger, gesättigter Chlor-natriumlösung und 10-proc. Calciumchlorid-Lösung das Gel in kupferrothen Flocken ab. 10-proc. Chlornatriumlösung und 10-proc. Dinatriumphosphat-Lösung sind bei Zimmertemperatur ohne Wirkung.

Hrn. E. Weidenkaff sagen wir für die Ausführung einiger Analysen auch an dieser Stelle besten Dank.

239. J. Herzig und J. Tichatschek: Verdrängung der Acetylgruppe durch den Methylrest mittels Diazomethan.

(Eingegangen am 9. April 1906.)

In unserer früheren dieses Thema betreffenden Publication¹⁾ haben wir Versuche mit der Acetylgruppe am Stickstoff in Aussicht gestellt. Zwei seither studirte Reactionen haben gezeigt, dass die Acetylgruppe am Stickstoff sich vollkommen resistent erweist.

I. Acetanilid (Schmp. 112—114°), mit einem Ueberschuss von Diazomethan behandelt, gab nach 24 Stunden unverändertes Acetanilid zurück, wie der Schmelzpunkt und die nahezu negativ ausgefallene Bestimmung des Methyls nach Herzig-Meyer zeigten.

II. Phenacetin, durch 80 Stunden mit Diazomethan stehen gelassen, lieferte nach dem Abdestilliren der ätherischen Diazomethanlösung einen krystallirten Rückstand, dessen Schmelzpunkt bei 134—135° lag. Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial wurde bei der gleichen Temperatur beobachtet.

Mit der Einwirkung von Diazomethan scheint also eine Reaction gegeben, welche die Unterscheidung zwischen der am Stickstoff oder am Sauerstoff haftenden Acetylgruppe möglich macht. Mit Rücksicht darauf haben wir noch zwei weitere Acetysauerstoffäther untersucht, und zwar *p*- und *m*-Acetoxybenzoësäure.

¹⁾ Diese Berichte 39, 268 [1906].

III. *p*-Acetoxy-benzoësäure vom Schmp. 185—186° (185°)¹⁾ mit Diazomethan durch 24 Stunden behandelt, lieferte ein Product, welches mit Kali verseift und, nach dem Ansäuern, mit Aether ausgeschüttelt wurde. Der ätherische Rückstand war krystallinisch, und 0.1948 g davon im Vacuum getrocknet, lieferten nach Zeisel 0.2211 g Jodsilber, entsprechend 14.98 pCt. OCH₃. Da die *p*-Methoxy-benzoësäure 20.39 pCt. erfordert, so enthält der ätherische Rückstand 73.4 pCt. Anissäure.

p Oxybenzoësäure, in gleicher Art behandelt, liefert reine Anissäure, wie folgende Analyse zeigt:

0.2400 g Sbst. (nach Zeisel): 0.3721 g Jodsilber.

C₇H₅O₂(OCH₃). Ber. OCH₃ 20.39. Gef. OCH₃ 20.46.

IV. *m*-Acetoxy-benzoësäure vom Schmp. 127—129° (127°)²⁾ wurde 48 Stunden mit Diazomethan stehen gelassen, nach dem Verseifen ist ausserdem zunächst die alkalische Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann erst angesäuert worden. Letztere Lösung gab an Aether eine Substanz ab, welche bei 99—102° schmolz (*m*-Methoxybenzoësäure 106—107°)³⁾ und nach Zeisel folgende Zahlen lieferte: 0.1915 g Substanz 0.2624 g Jodsilber, entsprechend 18.08 pCt. OCH₃. Dies ergiebt einen Gehalt von 88.6 pCt. an *m*-Methoxy-benzoësäure.

Wie man sieht, gewinnt die Anwendbarkeit dieser Methode zur Unterscheidung der Gruppen (O.C₂H₃O) und (NH.C₂H₃O) bis auf weiteres durch diese Versuche an Wahrscheinlichkeit. Eine sehr empfindliche Einschränkung drängt sich aber in dieser Beziehung schon bei kritischer Betrachtung der einschlägigen Literatur auf. Dass die orthoständige Hydroxylgruppe allgemein bei der Alkylierung behindert wird, ist bekannt und wurde auch direct bei der Salicylsäure seinerzeit besonders hervorgehoben⁴⁾. Dass dies aber auch bei der Behandlung mit Diazomethan der Fall ist, beweisen wiederholt gemachte Beobachtungen⁵⁾. Es lag aber immerhin die Möglichkeit vor, dass nach Analogie der Silbersalze bei der V. Meyer'schen Regel die sterische Behinderung bei der orthoständigen Acetoxygruppe aufgehoben würde. Dies ist, wie Versuche gezeigt haben, nicht der Fall.

V. Salicylsäure, wie oben behandelt, lieferte wesentlich Gaultheriaöl. Nach dem Verseifen resultirte eine Substanz mit 127 pCt. CH₃O.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 28, 211.

²⁾ Ann. d. Chem. 153, 340. ³⁾ Diese Berichte 8, 884 [1875].

⁴⁾ Diese Berichte 27, 2119 [1894]. Ann. d. Chem. 340, 207—208.

⁵⁾ Monatsh. für Chem. 22, 215 [1901]; 23, 81 u. 700 [1902]; 24, 101 u. 881 [1903]; 25, 501 [1904].

Acetylsalicylsäure (Aspirin) ergab ein ähnliches Resultat. Nach dem Abdestilliren der ätherischen Diazomethanlösung hinterblieb eine krystallinische Verbindung, welche ohne jede Reinigung die Zahlen des **Salicylsäure-acetyläther-methylesters** aufweist.

0.1891 g Sbst. (nach Zeisel): 0.2109 g Jodsilber.

$C_9H_7O_3(OCH_3)$. Ber. OCH_3 15.97. Gef. OCH_3 14.72.

VI. Ein sehr merkwürdiges, überraschendes Resultat lieferte die Untersuchung des Salols, beziehungsweise **Acetylsalols**. Aus Salol liess sich mit quantitativer Ausbeute der bei 58—60° (59°)¹⁾ schmelzende Metbyläther darstellen, während **Acetylsalol** vollkommen unverändert blieb.

Der Methyläther des Salols zeigte folgenden Methoxylgehalt:

0.1977 g Sbst. (nach Zeisel): 0.2053 g Jodsilber.

$C_{13}H_9O_2(OCH_3)$. Ber. OCH_3 13.59. Gef. OCH_3 13.70.

Das **Acetylsalol** schmolz nach der Behandlung mit Diazomethan bei 95—97°, und der Mischschmelzpunkt mit nicht behandeltem Acetylsalol konnte bei 94—96° beobachtet werden.

Für das verschiedene Verhalten der Carboxymethyl- und der Carboxyphenyl-Gruppe bei der Behinderung der Hydroxylgruppe können wir vorderhand keine Erklärung geben; das Gleiche gilt übrigens auch für die überraschende Differenz zwischen dem Salol und Acetylsalol.

Wien, I. chem. Universitäts-Laboratorium.

240. G. Schroeter: Ueber Acylirung von Anilin-sulfosäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. April 1906.)

Die folgenden Versuche sind aus Betrachtungen über den Process des Färbens²⁾ hervorgegangen:

Da ein grosser Theil der technischen Farbstoffe Sulfosäuren oder Carbonsäuren sind, die Faserstoffe aber alkoholische Hydroxyl- oder Amin Gruppen enthalten, hatte ich den Gedanken, diese Farbstoffe durch Ester- oder Amid-Bildung mit den Faserstoffen zu vereinigen. Diese Methode würde besonders für Baumwollfärbungen von Interesse sein, indem man etwa die Chloride der sauren Farbstoffe mit mercerisirter

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 31, 474.

²⁾ Vergl. A. Binz und G. Schroeter, diese Berichte 35, 4225 [1902]; 36, 3008 [1903]; 37, 727 [1904].