

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XXI. Abhandlung:

Über Nitrohempinsäure

von

Rud. Wegscheider, k. M. k. Akad., und Peter v. Rušnov.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908.)

Einleitung.¹

In der Hemipinsäure (3, 4-Dimethoxybenzol-1, 2-dicarbon-säure) ist das Carboxyl 2 das stärker saure und das sterisch mehr behinderte. Durch Nitrierung erhält man daraus eine Nitrohempinsäure, die die Nitrogruppe in der Stellung 6 enthält. Durch die Nitrierung wird das Verhältnis der beiden Carboxyle gerade umgekehrt. In der Nitrohempinsäure ist nämlich das in der Stellung 1 befindliche Carboxyl wegen des sehr stark negativierenden Einflusses der *o*-ständigen Nitrogruppe das stärker saure.²

Auch hinsichtlich der sterischen Hinderung werden durch die Nitrierung die Eigenschaften der beiden Carboxyle wahrscheinlich vertauscht. In der Hemipinsäure ist das Carboxyl 2 das sterisch behindertere, weil nur dieses zwischen zwei Orthosubstituenten steht. In der Nitrohempinsäure dagegen

¹ Von R. Wegscheider.

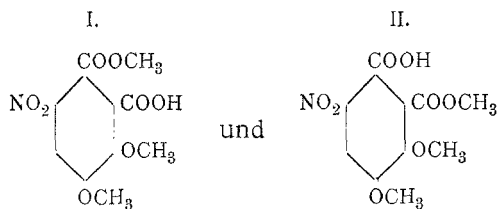
² Vgl. die von mir zusammengestellte Faktorentabelle, Monatshefte für Chemie, 23, 290 (1902).

muß das Carboxyl 1 der sterischen Hinderung mehr unterworfen sein. In ihr ist der eine Orthosubstituent für jedes Carboxyl die andere Carboxylgruppe. Der andere Orthosubstituent ist für das Carboxyl 2 die Methoxylgruppe, für das Carboxyl 1 die Nitrogruppe. Bekanntlich verzögert die Nitrogruppe die Einwirkung der Alkohole auf Carboxylgruppen viel mehr als die Hydroxylgruppe. Man darf wohl annehmen, daß sich Methoxylgruppen den Hydroxylgruppen ähnlich verhalten¹ und daß demgemäß die Nitrogruppe auch erheblich stärker verzögernd wirke als die Methoxylgruppe.

Hierdurch wird es wahrscheinlich, daß die Veresterung der Hemipinsäure und der Nitrohemipinsäure verschieden verlaufen wird, und zwar in dem Sinne, daß man Estersäuren mit verschiedener Stellung des Alkyls erhält, wenn man Hemipinsäure und Nitrohemipinsäure nach der gleichen Methode in Estersäuren überführt.

Diese Vermutung hat sich in der Tat im großen ganzen erfüllt, wenn die Voraussetzung gemacht werden darf, daß die hierbei erhaltenen Estersäuren wirkliche Estersäuren von Dicarbonsäuren sind.

Durch Veresterung der Nitrohemipinsäure wurden zwei Methylestersäuren mit den Schmelzpunkten 147 bis 149° und 115 bis 117° erhalten. Von den zwei für wirkliche Estersäuren möglichen Formeln



kommt der bei 147 bis 149° schmelzenden die Formel I zu, weil sie auch durch Nitrierung der Hemipin-*b*-methylestersäure erhalten werden kann. Mit Rücksicht darauf, daß das Carboxyl 1 der Nitrohemipinsäure das stärkere ist, nenne ich

¹ Vgl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 138 (1895).

daher diese Estersäure Nitrohemipin-*a*-methylestersäure.¹ Für die bei 115 bis 117° schmelzende Estersäure bleibt dann die Formel II und der Name Nitrohemipin-*b*-methylestersäure übrig.

Hiernach erhalten die Estersäuren der Hemipin- und Nitrohemipinsäure von analoger Stellung verschiedene Bezeichnungen. Diese Benennung bietet aber den Vorteil, daß sie die Analogien bei der Veresterung der beiden Säuren zum Ausdrucke bringt. Denn bei dieser Benennung geben tatsächlich Hemipin- und Nitrohemipinsäure unter gleichen Umständen gleich benannte Estersäuren mit verschiedener Stellung des Alkyls.

Beide Säuren liefern überwiegend *a*-Estersäuren bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die Anhydride und wahrscheinlich auch von Jodmethyl auf die sauren Kalisalze, *b*-Estersäuren bei der Veresterung der freien Säuren mit Methylalkohol und Mineralsäuren. Bei der Veresterung der Nitrohemipinsäure mit Chlorwasserstoff bildet sich der Neutral-ester nicht allzu schwierig, eine Erscheinung, die anderen derartigen Abweichungen von der V. Meyer'schen Regel anzureihen ist.

Bei der Halbverseifung der Neutralester besteht dagegen ein merklicher Unterschied; denn die Hemipinsäure liefert ganz überwiegend *a*-Estersäure, die Nitrohemipinsäure beide Estersäuren in ungefähr gleicher Menge. Das hängt wohl damit zusammen, daß die Carboxyle der Nitrohemipinsäure, die beide diorthosubstituiert sind, sich hinsichtlich der sterischen Hinderung viel weniger unterscheiden als die der Hemipinsäure.

Ebenso besteht ein Unterschied darin, daß Hemipinsäure mit Methylalkohol ohne Mineralsäuren bei 100° (wohl infolge Anhydridbildung) hauptsächlich *a*-Estersäure liefert,² während die Nitrohemipinsäure beim Kochen im offenen Gefäß (wodurch Hemipinsäure nicht angegriffen wird) beide Estersäuren (und zwar mehr *b*- als *a*-Estersäure) gibt. Das (und ebenso die größere Reaktionsfähigkeit der Nitrohemipinsäure bei dieser

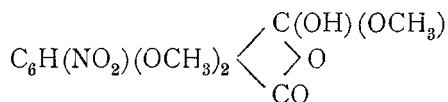
¹ Siehe Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 141 (1895); Ber. der Deutschen chem. Ges., 35, 4330 (1902).

² Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 18, 652 (1897).

Reaktion) hängt wohl damit zusammen, daß die Nitrosäure eine viel stärkere Säure ist¹ und daher stärker autokatalytisch wirkt, was zur Bildung der *b*-Estersäure führen muß; der Umstand, daß die Reaktion mit Nitrohemipinsäure bei niedrigerer Temperatur ausgeführt werden konnte, ist ferner der intermediären Anhydridbildung und damit der Bildung der *a*-Estersäure abträglich.

Die vorstehenden Darlegungen beruhen auf der Annahme, daß beide erwähnten Nitrohemipinestersäuren echte Estersäuren sind. Die Richtigkeit dieser Annahme ist aber nicht unzweifelhaft. Die Nitrierung der Hemipin-*a*-(2)-estersäure hat nämlich nicht Nitrohemipin *b*-(2)-estersäure gegeben, wie zu erwarten war, sondern einen von beiden aus der Nitrohemipinsäure gewonnenen Estersäuren verschiedenen Körper (Schmelzpunkt 142°), der ebenfalls die Formel einer Nitrohemipinestersäure hat.

Die daraus dargestellte Säure ließ keinen sicheren Unterschied von der gewöhnlichen Nitrohemipinsäure erkennen; vielmehr haben seither von Herrn H. Strauch ausgeführte Versuche, welche in einer folgenden Mitteilung beschrieben werden, ihre Identität mit der gewöhnlichen Nitrohemipinsäure bestätigt. Zur 6-Nitrohemipinsäure gehören also drei Körper von der Zusammensetzung der Nitrohemipinmethylestersäuren. Vermutlich hat mindestens einer dieser Körper die Formel einer ψ -Estersäure



Die Untersuchung dieser merkwürdigen Isomerie wird fortgesetzt. Erst nach Klarlegung dieser Verhältnisse wird ein abschließendes Urteil über die Veresterung der Nitrohemipinsäure möglich sein.

Die Versuche sind mit Ausnahme eines von Herrn L. v. Kuśy ausgeführten, bei dem dies ersichtlich gemacht ist, sämtlich von Herrn P. v. Rušnov durchgeführt worden.

¹ Siehe Süß, Monatshefte für Chemie, 26, 1333 (1905).

Versuche.

Nitrohemipinsäure wurde zuerst von Prinz¹ als Nebenprodukt der Nitrierung der Opiansäure erhalten. Er fand den Schmelzpunkt 155°. Liebermann² hat sie durch Oxydation der Nitroopiansäure mit Salpetersäure dargestellt und gibt den Schmelzpunkt 166° an. Salomon³ hat sie aus ψ -Mekonin mittels Salpetersäure erhalten. Sein Produkt schmolz bei 159 bis 160° unter Zersetzung. Sie ist die 6-Nitro-3,4-methoxybenzol-1,2-dicarbonsäure, denn sie wurde durch Oxydation der Nitroopiansäure erhalten, die nach Liebermann⁴ die Nitrogruppe in Orthostellung zur Aldehydgruppe enthält. Es durfte vermutet werden, daß durch die beiden bekannten Bildungsweisen der Nitrohemipinsäure nicht die zweckmäßigsten Darstellungsmethoden gegeben sind und daß es sich empfehlen werde, von der glatten Oxydierbarkeit der Aldehydgruppe in der Opiansäure durch Kaliumpermanganat Gebrauch zu machen. Man konnte entweder Opiansäure nitrieren und die erhaltene Nitroopiansäure mit Kaliumpermanganat oxydieren oder Opiansäure oxydieren und die erhaltene Hemipinsäure nitrieren. Beide Wege führten zum Ziele; der zweite ist indessen zweckmäßiger und wurde zur Darstellung der im folgenden verwendeten Säure benützt. Der Schmelzpunkt der Nitrohemipinsäure lag bei 155° unter lebhafter Zersetzung, entsprechend der Angabe von Prinz. Die höhere Angabe von Liebermann kann vielleicht darauf beruhen, daß der Schmelzpunkt wegen der beim Anheizen eintretenden Zersetzung von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt.⁵

1. Oxydation der Nitroopiansäure.

10 g Nitroopiansäure wurden in 9 g in 300 cm³ Wasser aufgelöster krystallisierter Soda gelöst, diese Lösung zum Sieden erhitzt und mit einer ebenfalls heißen Lösung von 5 g

¹ J. pr. Chem., N. F., 24, 359 (1881).

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 19, 2285 (1886).

³ Ber. der Deutschen chem. Ges., 20, 888 (1887).

⁴ Ber. der Deutschen chem. Ges., 19, 352 (1886).

⁵ Vgl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 78 (1895).

Kaliumpermanganat in 250 cm^3 Wasser bis zur schwachen Rotfärbung versetzt, mit wenig Äthylalkohol entfärbt und heiß filtriert. Das hellgrüne Filtrat wurde auf ein Fünftel seines Volumens eingeeengt, wobei starke Bräunung eintrat, und hierauf mit Salzsäure gefällt. Das ausgefallene Produkt schmolz bei 150 bis 152°; es wurde zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht und gab nun einen Schmelzpunkt bei 151 bis 153° unter lebhafter Wasserabspaltung (6 g). Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 155 bis 156°.

Aus dem Filtrat waren nur mehr dunkelbraune Schmierer zu erhalten.

2. Nitrierung der Hemipinsäure.

10 g Hemipinsäure wurden in 20 g Eisessig in der Hitze gelöst und zu der auf 90 bis 100° erhitzten Lösung 10 g rauchende Salpetersäure tropfenweise zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf so lange eingeeengt, bis sich eine schwache Krystallisation zeigte. Nach dem Auskühlen erstarrte die ganze Masse zu einem dicken Brei, der abgesaugt wurde. Das Filtrat wurde abermals so lange eingeeengt, bis die noch gelöste Substanz auskrystallisierte. Das gewonnene Produkt schmolz unter lebhafter Zersetzung bei 125 bis 130°.

Dieses Produkt wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser in 8 g Nitrohemipinsäure vom Schmelzpunkt 151 bis 152°, 1 g einer in Wasser schwer löslichen, in glänzenden, wie Naphtalin aussehenden Blättchen krystallisierenden Säure vom Schmelzpunkt 189 bis 190°¹ und 1 g einer Substanz, die von 200° an sich bräunte und schließlich ganz verkohlte, ohne jedoch zu schmelzen, getrennt. Letztere Substanzen wurden nicht weiter untersucht. Die Ausbeute an reiner Nitrohemipinsäure war bei der direkten Nitrierung der Hemipinsäure eine 80prozentige, während bei der Oxydation

¹ Zur völligen Reinigung der Nitrohemipinsäure von dieser Substanz ist, wie Herr H. Strauch im hiesigen Laboratorium gefunden hat, Umkrystallisieren aus Äther zweckmäßig, worin die Säure vom Schmelzpunkt 189° leichter löslich ist.

der Nitroopiansäure mit Permanganat bloß 60% Nitrohemipinsäure erhalten wurden, die mit stark färbenden Substanzen verunreinigt war. Liebermann hat bei der Oxydation mit Salpetersäure eine bessere Ausbeute erzielt. Bei der Nitrierung der Hemipinsäure muß man nur darauf achten, daß das Reaktionsgemisch sich beim Zusetzen der rauchenden Salpetersäure nicht so erhitzt, daß Aufschäumen eintritt, da in diesem Falle die Ausbeute an Nitrohemipinsäure vermindert und die an der Substanz vom Schmelzpunkt 189 bis 190° (vielleicht einer Nitroveratrumsäure) erhöht wird. Die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser erhaltene reine Nitrohemipinsäure krystallisierte in feinen, seidenglänzenden, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 154 bis 155°, bei welcher Temperatur lebhafte Wasserabspaltung eintrat.

3. Identität der Nitrohemipinsäuren aus Nitroopiansäure und aus Hemipinsäure.

Von Leo Ritter Kuśy v. Dúbrav.

Es wurde Nitrohemipinsäure durch Oxydation von Nitroopiansäure und durch Nitrieren der Hemipinsäure nach vorstehenden Angaben dargestellt und zu gleichen Teilen gemengt. Der Schmelzpunkt dieses Gemisches zeigte keine Erniedrigung.

Nun wurden die nach beiden Arten dargestellten Nitrohemipinsäuren gesondert mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff verestert. In beiden Fällen wurden die im folgenden beschriebenen Substanzen (Neutralester vom Schmelzpunkt 75 bis 76° und Nitrohemipin-*b*-estersäure vom Schmelzpunkt 115 bis 117°) erhalten. Sowohl von den Neutralestern als von den Estersäuren wurden Mischschmelzpunkte gemacht; sie zeigten keine Erniedrigung. Somit kann die Identität als nachgewiesen betrachtet werden.

4. Veresterung der Nitrohemipinsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff.

1. 5 g Nitrohemipinsäure wurden mit 50 g Methylalkohol übergossen, zum Sieden erhitzt, bis zur Sättigung der heißen Lösung Chlorwasserstoff (3 Stunden) eingeleitet und

das Einleiten während des Auskühlens bis zur Sättigung der kalten Lösung (2 Stunden) fortgesetzt. Die Lösung wurde nun stark mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Das Ausätherungsprodukt, ein nur schwierig krystallisierbares Öl, wurde mit wenig Wasser aufgenommen und tropfenweise bis zur alkalischen Reaktion Ammoniak zugesetzt. Das ungelöste Produkt schmolz scharf bei 75 bis 76° und war der neutrale Methylester der Nitrohemipinsäure; das durch Ausäthern des mit Salzsäure angesäuerten Filtrates gewonnene Produkt schmolz bei 110 bis 115°. Dreimal aus Benzol umkrystallisiert, erreichte es den Schmelzpunkt 115 bis 117°. Der Körper erwies sich als eine Estersäure, welche Nitrohemipin-*b*-methylestersäure genannt werden soll.

Ausbeute: Neutralester 0·6 g, *b*-Nitrohemipinestersäure (Schmelzpunkt 115 bis 117°) 4 g, Mischfraktionen 0·4 g. Die isomere Nitrohemipinmethylestersäure konnte nicht nachgewiesen werden.

2. In eine Lösung von 6 g Nitrohemipinsäure in 50 g Methylalkohol wurde in der Siedehitze 8 Stunden Salzsäuregas eingeleitet, hierauf mit Wasser stark verdünnt und weiter wie bei 1. aufgearbeitet.

Ausbeute: Nitrohemipinsäureneutralester 2 g, *b*-Nitrohemipinmethylestersäure (Schmelzpunkt 115 bis 117°) 3·6 g, Mischfraktionen 0·4 g.

Durch wiederholtes Lösen des Neutralesters in Alkohol und Ausfällen durch Verdünnen mit Wasser und schließlich durch Kochen mit Tierkohle wurde er in rein weißen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 77 bis 78° gewonnen.

Drei von diesem Produkt gemachte Methoxylbestimmungen ergaben folgendes:

1. 0·2278 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz ergaben 0·6929 g Jodsilber.
2. 0·2615 g verwendeter Substanz gaben 0·8000 g Jodsilber.
3. 0·2032 g verwendeter Substanz gaben 0·6173 g Jodsilber.

OCH₃ gefunden 1. 40·21, 2. 40·43, 3. 40·15%. Berechnet für C₁₂H₁₃O₈N = C₈HO₄N(OCH₃)₄ 41·47%.

Die Methoxylbestimmungen gaben wohl infolge des Stickstoffgehaltes der Substanz immer etwas zu niedrige Werte.

Eine Methoxylbestimmung der *b*-Nitrohemipinmethylestersäure ergab folgendes Resultat:

0·3680 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·8920 g Jodsilber.

OCH₃ gefunden 32·03%, berechnet für C₁₁H₁₁O₃N = C₈H₂O₃N(OCH₃)₃ 32·63%.

Die Estersäure gibt keine Eisenreaktion. Sie ist in Benzol ziemlich leicht löslich.

5. Veresterung mit Methylalkohol.

3 g Nitrohemipinsäure wurden mit 30 g Methylalkohol 10 Stunden gekocht, der Alkohol hierauf abgedampft, der Rückstand mit Benzol gekocht. Das Ungelöste (1·05 g, Schmelzpunkt 154 bis 155° unter lebhafter Zersetzung) erwies sich als unveränderte Nitrohemipinsäure. Die Benzollösung wurde mit Petroläther gefällt; die Substanz fiel ölig aus. Dieses Öl wurde nach langwierigem Umkrystallisieren aus Benzol in 0·38 g freie Nitrohemipinsäure, 0·75 g *b*-Estersäure (Schmelzpunkt 115 bis 117°), 0·42 g einer isomeren Estersäure vom Schmelzpunkt 147 bis 149°, die Nitrohemipin-*a*-methylestersäure genannt werden soll, und 0·3 g Mischfraktionen getrennt. Im ganzen wurden 1·43 g freie Nitrohemipinsäure zurückgewonnen.

Die *a*-Estersäure war identisch mit der später zu erwähnenden, aus dem Anhydrid erhaltenen Estersäure.

6. Veresterung mit einem Gemisch gleicher Volumina Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure.

5 g Nitrohemipinsäure wurden in ein Gemisch von 70 cm³ Methylalkohol und dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und, nachdem sich in der Kälte nur wenig löste, auf dem Wasserbad auf zirka 40 bis 50° erwärmt. Es löste sich nun die ganze Säuremenge auf. Die Lösung wurde 24 Stunden stehen gelassen und dann mit Wasser stark verdünnt. Nach dem Erkalten erfolgte eine reichliche krystallinische Abscheidung (Schmelzpunkt 70 bis 78°, 3·2 g). Das Filtrat wurde ausgeäthert und das gewonnene

Produkt gemeinsam mit dem vorher auskrystallisierten unreinen Neutralester mit stark verdünntem Ammoniak behandelt. Das Ungelöste (3·5 g, Schmelzpunkt 66 bis 70°) wurde zweimal in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt und erreichte nun den Schmelzpunkt 77 bis 78°.

Das ammoniakalische Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Das gewonnene Produkt (1·3 g) hatte den Schmelzpunkt 110 bis 115° und erreichte durch Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 114 bis 117°.

Ausbeute: 3·5 g Nitrohemipinsäureneutralester, 1·3 g *b*-Nitrohemipinmethylestersäure.

7. Einwirkung von Methylalkohol auf das Nitrohemipinsäureanhydrid.

4·5 g Nitrohemipinsäureanhydrid¹ vom Schmelzpunkt 143 bis 145° wurden mit 50 g Methylalkohol 4 Stunden gekocht. Der durch Abdestillieren des überschüssigen Alkohols gewonnene Rückstand zeigte einen sehr unscharfen Schmelzpunkt zwischen 100 und 120°.

Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden 0·4 g einer Substanz vom Schmelzpunkt 114 bis 116° erhalten, welche beim Mischen mit ungefähr der gleichen Menge Nitrohemipin-*b*-methylestersäure ihren Schmelzpunkt nicht änderte und daher als mit dieser Estersäure identisch betrachtet werden kann. Daneben wurden Fraktionen vom Schmelzpunkt 143 bis 145° erhalten, die teils vor, teils nach der *b*-Estersäure auskrystallisierten. Da immerhin mindestens die in Benzol leichter lösliche Fraktion unverändertes Nitrohemipinsäureanhydrid enthalten konnte, wurden alle Fraktionen vom Schmelzpunkt 143 bis 145° vereinigt und mit dem zehnfachen Gewicht Methylalkohol abermals 20 Stunden gekocht. Der überschüssige Alkohol wurde auf dem Wasserbad abgedampft, hierauf noch im Vakuum getrocknet und das so erhaltene krystallinische Produkt aus Benzol umkrystallisiert. Nach wiederholtem Lösen in heißem Benzol und fraktioniertem Fällen mit Petroläther wurde dieses Produkt in zwei Gruppen

¹ Siehe Grüne, Ber. der Deutschen chem. Ges., 19, 2304 (1886).

von Fraktionen geteilt. Die eine Gruppe enthielt Fraktionen mit Schmelzpunkten zwischen 110 und 117°, zusammen 1 g. Diese Fraktionen wurden nun vereinigt und wieder aus Benzol umkrystallisiert. Nun hatte das Produkt den Schmelzpunkt bei 114 bis 116° und erwies sich als Nitrohemipin-*b*-methylestersäure. Die andere Gruppe von Fraktionen hatte Schmelzpunkte zwischen 135 und 149° (zusammen 2·4 g). Diese Fraktionen wurden aus Benzol, in dem sie schwer löslich waren, vereint umkrystallisiert und gaben nun ein Produkt, das in derben, weißen Krystallen krystallisierte, bei 147 bis 149° schmolz, seinen Schmelzpunkt auch nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol nicht änderte und sich in heißem Benzol ziemlich schwer löste. Der Körper gab keine Eisenreaktion. Eine Methoxylbestimmung zeigte, daß Nitrohemipin-*a*-methylestersäure vorlag.

0·1972 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·4830 g Jodsilber.

OCH_3 gefunden 32·37%, berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N} = \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_5\text{N}(\text{OCH}_3)_3$ 32·63%.

Eine außerdem noch erhaltene kleine Fraktion (0·2 g) hatte den Schmelzpunkt 153 bis 154° unter lebhafter Zersetzung und erwies sich als freie Nitrohemipinsäure.

Ausbeute: Nitrohemipin-*b*-methylestersäure (Schmelzpunkt 114 bis 116°) 1·4 g, Nitrohemipin-*a*-methylestersäure (Schmelzpunkt 147 bis 149°) 2·4 g, freie Nitrohemipinsäure 0·2 g, Mischfraktionen 0·5 g.

8. Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz.

Das saure Kalisalz der Nitrohemipinsäure wurde dargestellt, indem 5 g Säure nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthalein mit Kalilauge neutralisiert und dann nochmals 5 g Nitrohemipinsäure zugesetzt wurden. Nach dem Erwärmen bis zur völligen Lösung und starkem Einengen schied sich ein schwach gelbes, krystallinisches Produkt aus.

0·5070 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0130 g, bei 135° weitere 0·0320 g. Bei 170° trat eine offenbar von langsamer Zersetzung herührende gleichmäßige Gewichtsabnahme (in je 5 Stunden 0·004 bis 0·005 g) ein.

0·4620 g bei 135° getrockneter Substanz gaben 0·1582 g K_2SO_4 .

K gefunden 15·4%, berechnet für $C_{10}H_8O_8NK$ 12·7, für $C_{10}H_7O_8NK_2$ 22·5%.

Es lag also kein reines saures Kalisalz vor, sondern vermutlich ein Gemisch von saurem und neutralem Salz.

9 g dieses unreinen sauren Kalisalzes wurden mit 7 g Jodmethyl und wenig Alkohol zu einem dünnen Brei angerührt, dann 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht, hierauf mit Wasser versetzt, bis sich der größte Teil der Substanz gelöst hatte, die gegen Kongopapier neutrale Lösung alkalisch gemacht, ausgeäthert, wobei keine nachweisbare Substanzmenge in den Äther ging, dann mit Salzsäure angesäuert und abermals ausgeäthert.

Der Ätherückstand (8 g) wurde mit Benzol gekocht. Das Ungelöste (6·25 g) schmolz unter lebhafter Zersetzung bei 154 bis 155°. Die Benzollösung wurde mit Petroläther gefällt.

Das ausgefallene Öl gab nach vielen vergeblichen Versuchen, es zu einer Krystallisation zu bringen, durch Lösen in stark verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure eine kleine Substanzmenge vom Schmelzpunkt 135 bis 140° (0·25 g). Dieses Produkt gab nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 143 bis 145° und erwies sich durch einen Verreibungsschmelzpunkt als Nitrohemipin- α -methylestersäure. Die übrige Substanz fiel abermals als Öl aus und blieb trotz zahlreicher Umkrystallisationsversuche ölig. Dieses Öl wurde verseift und gab eine Säure von dunkelbrauner Farbe und unscharfem Schmelzpunkt (135 bis 155°). Sie kann in der Hauptsache Nitrohemipinsäure gewesen sein; wenigstens zeigte sie deren Eisenreaktion.

Ausbeute: 6·25 g Säure (Schmelzpunkt 154 bis 155°), 0·25 g Nitrohemipin- α -methylestersäure und 1·5 g Öl.

Ein zweiter Versuch, bei dem 7 g unreines Kalisalz der Nitrohemipinsäure mit 5 g Jodmethyl und 10 g Methylalkohol 40 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurden, gab: 0·05 g Neutralester (Schmelzpunkt 75 bis 78°), 5·4 g freie Säure (Schmelzpunkt 153 bis 155°), 0·1 g α -Estersäure (Schmelzpunkt 143 bis 146°) und zirka 0·5 g Öl.

Da nur *a*-Estersäure isoliert werden konnte, ist es immerhin wahrscheinlich, daß sie in größerer Menge entsteht als die *b*-Estersäure. Sicher ist dies allerdings nicht, da die Menge der Gemische fünfmal größer ist als die isolierte *a*-Estersäure.

9. Halbverseifung des Neutralesters.

3·2 g Nitrohemipinsäureneutralester wurden mit einer methylalkoholischen Kalilauge, die 0·523 g, also etwas weniger als die berechnete Menge (0·6 g), reines KOH enthielt, 20 Stunden, d. h. bis die Lösung neutral war, am Rückflußkühler gekocht, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, vom Ungelösten (0·4 g, Schmelzpunkt 76 bis 77°) abfiltriert, etwas alkalisch gemacht und zur Entfernung von etwa noch gelöstem Neutralester ausgeäthert. Aus dem Äther war noch 0·1 g Neutralester vom Schmelzpunkt 75 bis 77° abzuscheiden.

Die ausgeätherte Lösung wurde nun mit Salzsäure angesäuert. Es fiel ein krystallinisches Produkt vom Schmelzpunkt 135 bis 145° aus (1·8 g). Dieses Produkt gab, aus Benzol umkrystallisiert, 1 g Nitrohemipinmethyl-*a*-estersäure mit dem Schmelzpunkt 147 bis 149° und 0·5 g Nitrohemipin-*b*-methylestersäure mit dem Schmelzpunkt 114 bis 117° und 0·3 g Mischfraktionen. Durch Ausäthern des sauren Filtrates wurde ein Produkt vom Schmelzpunkt 100 bis 117° gewonnen (0·8 g). Dieses Produkt wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol in 0·6 g Nitrohemipin-*b*-methylestersäure vom Schmelzpunkt 114 bis 116° und in 0·2 g Mischfraktionen getrennt.

Ausbeute: 0·5 g Neutralester (Schmelzpunkt 76 bis 77°), 1 g Nitrohemipin-*a*-methylestersäure (Schmelzpunkt 147 bis 149°), 1·1 g Nitrohemipin-*b*-methylestersäure (Schmelzpunkt 114 bis 117°), 0·5 g Mischfraktionen.

10. Nitrierung der *b*-Hemipinmethylestersäure.

Behufs Ermittlung der Konstitution der Nitrohemipinestersäuren wurde die Nitrierung der Hemipinestersäuren untersucht.

5 g Hemipin-*b*-methylestersäure wurden in 10 g Eisessig gelöst und in heißem Zustande (90 bis 100°) mit 5 g rauchender

Salpetersäure versetzt. Dabei wurde darauf geachtet, daß kein Aufschäumen des Reaktionsgemisches eintrat.

Nach dem Erkalten wurde stark mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde aus Benzol mehrmals umkrystallisiert. Es konnten 0·5 g eines bei 145 bis 150° schmelzenden Produktes isoliert werden, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol, in dem es schwer löslich ist, bei 147 bis 149° schmolz. Eine Methoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·1973 g über Schwefelsäure im Vakuum getrockneter Substanz lieferten 0·4850 g Jodsilber.

OCH_3 gefunden 32·45, berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_5\text{N}(\text{OCH}_3)_3$ 32·63%.

Dieses Produkt gab, mit der gleichen Menge hochschmelzender Nitrohemipinmethylestersäure (Schmelzpunkt 147 bis 149°, dargestellt aus Nitrohemipinsäureanhydrid) verrieben, den gleichen Schmelzpunkt. Hieraus geht hervor, daß die Nitrierung der Hemipin-*b*-methylestersäure Nitrohemipin-*a*-methylestersäure liefert.

Die übrigen Reaktionsprodukte (4·5 g) gaben sehr unscharfe Schmelzpunkte zwischen 120 bis 140°, die sich trotz wiederholten Umkrystallisierens aus Benzol nicht änderten. Daher wurden sie nicht weiter untersucht.

11. Nitrierung der *a*-Hemipinmethylestersäure.

5 g Hemipin-*a*-methylestersäure wurden in 10 g Eisessig gelöst, auf 90 bis 100° erhitzt und tropfenweise mit 5 g rauchender Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·52) versetzt, bis zum Auskühlen auf Zimmertemperatur stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde mit viel Benzol gekocht. Es löste sich die ganze Substanzmenge. Nach dem Abkühlen krystallisierte ein in Benzol sehr schwer löslicher Körper in feinen, zu kugeligen Gebilden angereihten Nadeln von rein weißer Farbe aus. Dieser Körper schmolz bei 140 bis 145°, nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 142 bis 144°. Eine Methoxylbestimmung dieses Produktes gab folgendes Resultat:

0·1760 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·4315 g Jodsilber.

OCH_3 gefunden 32·33, berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N} = \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_5\text{N}(\text{OCH}_3)_3$ 32·630/0.

Nun wurden von diesem Produkt Verreibungsschmelzpunkte mit beiden Nitrohemipinmethylestersäuren gemacht.

Das Verreibungsprodukt mit der Nitrohemipin-*a*-methylestersäure vom Schmelzpunkt 147 bis 149° gab einen unscharfen Schmelzpunkt bei 115 bis 125°. Die beiden Körper sind also nicht identisch.

Das Verreibungsprodukt mit der Nitrohemipin-*b*-methylestersäure vom Schmelzpunkt 115 bis 117° gab einen sehr unscharfen Schmelzpunkt bei 120 bis 130°, der sich auch nicht änderte, nachdem das Gemenge 5 Stunden auf 100° erhitzt und mehrere Tage unter oftmaligem Verreiben stehen gelassen wurde. Durch dieses Verhalten ist die Möglichkeit nahezu ausgeschlossen, daß das Nitrierungsprodukt der Hemipin-*a*-estersäure eine polymorphe Form der Nitrohemipin-*b*-estersäure ist.

Mit Kalilauge, worin es leicht löslich ist, verseift, gab das Produkt eine Substanz, welche ungefähr den Schmelzpunkt der Nitrohemipinsäure zeigte und mit ihr keine Schmelzpunkterniedrigung gab. Sie gab ebenso wie Nitrohemipinsäure mit Eisenchlorid eine starke dunkelrotbraune Färbung.
